



**De la réalisation de transistors à effet de champ à
nanotubes de carbone par fonctionnalisation chimique
spécifique à la mesure optoélectronique d'un bio-hybride
nanotubes/protéines photosynthétiques.**

Grégory Schmidt

► To cite this version:

Grégory Schmidt. De la réalisation de transistors à effet de champ à nanotubes de carbone par fonctionnalisation chimique spécifique à la mesure optoélectronique d'un bio-hybride nanotubes/protéines photosynthétiques.. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2009. Français. NNT: . tel-00448421

HAL Id: tel-00448421

<https://theses.hal.science/tel-00448421>

Submitted on 18 Jan 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT

SPECIALITE : PHYSIQUE

*Ecole Doctorale « Sciences et Technologies de l'Information des
Télécommunications et des Systèmes »*

Présentée par :

SCHMIDT Grégory

Sujet :

De la réalisation de transistors à effet de champ à nanotubes de carbone par fonctionnalisation chimique spécifique à la mesure optoélectronique d'un bio-hybride nanotubes/protéines photosynthétiques.

Soutenue le **3 décembre 2009** devant les membres du jury :

Président du jury	M Talal Mallah	Professeur à l'UPMC, Orsay
Directeur de thèse	M Jean-Philippe Bourgoin	Directeur du programme Nanoscience CEA
Encadrante de thèse	Mme Pascale Chenevier	Docteur au CEA/SPEC, Saclay
Rapporteur	M Ludovic Jullien	Professeur à l'ENS, Paris
Rapporteur	M Philippe Poulin	Directeur de recherche CNRS au CRPP, Bordeaux
Examineur	M Winfried Leibl	Docteur au CEA/SB ² SM, Saclay
Examineur	M Dominique Vuillaume	Directeur de recherche CNRS à l'IEMN, Lille

*A ma femme,
à mes parents,
et à mon frère...*

REMERCIEMENT

Avant toutes choses, je tiens à commencer par remercier les deux directeurs successifs du Laboratoire d'Electronique Moléculaire qui m'ont accueilli pendant ces trois années de thèse : Jean-Philippe Bourgoïn et Vincent Derycke.

J'ajoute aussi un grand merci à mon directeur de thèse Jean-Philippe Bourgoïn et surtout à mon encadrante de thèse Pascale Chenevier pour m'avoir permis de travailler sur un sujet passionnant, pour son écoute et ses précieux conseils ainsi de pour l'attention qu'elle a porté sur mon avenir.

Je tiens également à remercier tous les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail.

Ce travail n'aurait pas pu être possible sans l'aide de mes collaborateurs : Arianna Filoramo pour les analyses Raman, Bernard Lagoutte pour ses précieux photosystèmes I, Bruno Jousselman le pro de l'électrochimie pour nos discussions enflammées sur le mécanisme, Pascale Jegou pour les magnifiques spectres XPS, Stéphane Esnouf pour les premiers spectres RPE de radicaux sur les nanotubes et Winfried Leibl pour nos discussions sur le photosystème I.

De plus, puisque une ambiance de travail est importante, ces remerciements s'adressent à mes différents collègues de travail lors de ces trois années : Bigging, Chia-Ling, Christelle (la reine des jeux), Costin (mon roumain préféré), David (mon dernier voisin de bureau), Florence, Gaël (le Bernard Campan du LEM), Guillaume (le roi de la nanofab), Hung, Julie, Julien (dit Cedric), Khanh Hy, Karim, Khoah, Laurent (le brésilien blanc), Marcello, Mickaël (le Labview boy), Miguel, Nicolas (un collègue devenu un très bon ami), Pascale (dit le grand chef), Salomé, Sampo, Stéphane (Le pâtissier), Sunita et Vincent (pour ta présence).

Mes journées de travail commençant par mes trajets dans le bus G2, je tiens à remercier tous ceux que j'y ai croisés : Amandine (notre alsacienne), Clémence (ou Laurence), Etienne (Griffon d'or), Géraldine, Gilles, Hamid le sage, Josiane sans qui le bus n'avancerait pas, Julienne, Martine (reine du peuple orange), Narimène, Nicolas (Mon partenaire de victoire éclatante mais de lourde défaite aussi), Patrice (le David Crockett du tarot) et Soizic (Eye of the tiger).

Je tiens également à remercier le laboratoire voisin le LIONS pour tous ces match de foot et leur bonne humeur malgré de nombreuses défaites.

Une vie professionnelle ne serait réussie sans une vie personnelle bien remplie, je tiens donc à dire un grand merci à ma femme tout d'abord, à ma famille et ma belle famille et bien sûr à tous mes amis qui sont toujours présents.

Malheureusement, j'ai un peu la mémoire qui flanche par moment alors, j'espère que ceux que j'ai oubliés me pardonneront.

Résumé

Le travail présenté dans cette thèse concerne la réalisation et l'étude d'un bio-hybride nanotubes/protéines photosynthétiques pour des applications en optoélectronique et potentiellement en photovoltaïque. En effet, les protéines photosynthétiques sont des supers colorants dont les propriétés optoélectroniques ont été optimisées par la nature. Nous avons donc décidé de vérifier la viabilité de l'intégration de ces protéines dans un dispositif électronique en utilisant les nanotubes de carbone comme nano-sonde des propriétés de la protéine.

Au cours de nos travaux, le problème de la fabrication de transistors à effet de champ à base de nanotubes de carbone performants s'est posé. Pour résoudre ce problème, nous avons opté pour la fonctionnalisation chimique spécifique par un diazonium qui rassemble tous les pré-requis pour une potentielle application à grande échelle. En effet, la fonctionnalisation des nanotubes par un diazonium est sélective envers les nanotubes métalliques mais pas suffisamment pour pouvoir réaliser des séparations. Il était donc nécessaire d'augmenter cette sélectivité et pour cela, nous avons décidé d'étudier le mécanisme du couplage nanotube-diazonium qui était jusque là encore méconnu. A l'aide d'une étude cinétique complète, nous avons montré que la réaction passe par un mécanisme radicalaire en chaîne. Parallèlement, nous avons identifié les intermédiaires radicalaires en les détectant soit directement par résonance de spin électronique soit indirectement par piégeage de radicaux. Et surtout, cette thèse détermine enfin l'origine précise de la sélectivité de cette réaction et donne les voies possibles d'amélioration.

Grâce à l'expertise acquise lors de la compréhension du mécanisme, nous avons amélioré la sélectivité de cette réaction en utilisant une base de Lewis. En effet, l'ajout d'une base de Lewis permet de former un diazoester qui augmente significativement la sélectivité envers les nanotubes métalliques. Nous avons ensuite réalisé grâce à cette technique une grande quantité de transistors à effet de champ à base de nanotubes avec de bonnes modulations. De plus, cette méthode innovante a été protégée par un brevet.

Enfin, concernant la photosensibilisation des nanotubes de carbone par une protéine photosynthétique, le photosystème I, des résultats prometteurs ont été obtenus. En effet, nous avons vu que la création photo-induite d'un moment dipolaire dans la protéine modifie les caractéristiques électriques du transistor à effet de champ. Les performances de la protéine, optimisées par la nature, permettent accroître la sensibilité optique d'un tel dispositif. Mais surtout, cette thèse montre que, malgré l'apparente fragilité de la protéine, il est possible d'intégrer une protéine photosynthétique à un dispositif électronique. En effet, même dans des conditions non optimales, l'effet optoélectronique c'est-à-dire l'activité de la protéine est un phénomène robuste dans le temps. Enfin, cette thèse ouvre la voie à l'intégration de protéines photosynthétiques dans des dispositifs électroniques ou photovoltaïques.

Abstract

The manuscript presents my work concerning the making and the study of a nanotube/photosynthetic protein bio-hybrids for optoelectronic and photovoltaic applications. Indeed, photosynthetic proteins are super dyes with optoelectronic properties optimized by nature. So, we decided to check the possibility of protein integration in electronic device using carbon nanotubes as a nano-probe of protein properties.

During our work, the problem of making efficient carbon nanotubes field-effect transistors appeared. To solve this problem, we chose to enhance transistor performance using selective functionalisation by diazonium. Indeed, the diazonium-to-SWNT coupling has been recognized from the beginning as selective for metallic but not enough for sorting proposes. In the aim of increasing the selectivity, we decided to study the coupling mechanism which was still mostly unknown. Using kinetic studies, we showed that the reaction proceeds through a chain mechanism. In parallel, we identified the radical intermediates either by direct detection using electronic resonance spectroscopy or using a radical trap. In particular, the origin of the reaction selectivity was precisely determined and our work paves the way for selectivity improvement.

Using background about diazonium-nanotube coupling mechanism, we improved the reaction selectivity using a Lewis base. Indeed, the addition of a Lewis base allows the formation of a diazoester from diazonium which increases dramatically the reaction selectivity for metallic nanotubes. Using this method, we realized efficient carbon nanotubes field-effect transistors in high-volume. Moreover, this innovative method was patented.

Finally, promising results in the photosensitization of nanotubes by photosynthetic proteins (photosystem I) were obtained. Indeed, we observed that the photo-induced dipolar moment created in proteins changed the electrical characteristics of carbon nanotubes field-effect transistors. The protein performance allowed increasing the optical sensitivity of the device. In particular, the protein activity proved robust in spite of protein fragility even in non biological conditions. Finally, this thesis opens the way to the protein integration in electronic or photovoltaic devices.

TABLE DES MATIÈRES

0	Introduction	5
1	Contexte bibliographique	9
1.1	Les nanotubes de carbone	10
1.1.1	Structure chimique	10
1.1.2	Les méthodes de synthèse des nanotubes monoparois	11
1.2	La chimie des nanotubes de carbone	13
1.2.1	La chimie covalente des défauts	13
1.2.2	La chimie covalent des parois du nanotube de carbone	14
1.3	Techniques de séparation des nanotubes de carbone	16
1.3.1	La fonctionnalisation chimique sélective	17
1.3.2	La destruction sélective	18
1.3.3	Le gradient de densité	19
1.3.4	Conclusions	20
1.4	Propriétés électroniques et applications des nanotubes de carbone	20
1.4.1	Les transistors à effet de champs à nanotubes de carbone (CNTFETs)	20
1.4.2	Applications en optoélectronique	23
1.4.3	Applications en photovoltaïque	24
1.5	Les bio-hybrides : structure et fonctions	25
1.5.1	Bio-hybrides à nanotubes de carbone pour des applications de bio-senseurs	25
1.5.2	Bio-hybrides à base de protéines photosynthétiques	26
1.5.3	Viabilité des bio-hybrides NT/PSI	28
1.6	Conclusions	29
2	Mécanisme de la réaction d'un diazonium sur des nanotubes de carbone	31
2.1	Etat de l'art de la réaction diazonium-nanotube de carbone	32
2.1.1	La chimie des diazoniums	32
2.1.2	Réaction entre les nanotubes de carbone et les aryldiazoniums	35
2.1.2.1	Mécanisme radicalaire postulé	35
2.1.2.2	Sélectivité de la réaction	37
2.2	Mécanisme radicalaire enfin démontré	38
2.2.1	Préparation et description du système d'étude	38
2.2.1.1	Préparation des nanotubes de carbone	39
2.2.1.2	Technique d'analyse : la spectroscopie d'absorption	39
2.2.1.3	Vérification de la nature covalente de la liaison	42
2.2.2	Analyse cinétique : détermination des ordres partiels de réaction	43
2.2.2.1	Modèle cinétique	43
2.2.2.2	Résultats et discussions	46

2.2.3	Caractère radicalaire du mécanisme	49
2.2.3.1	Inhibition de la réaction radicalaire	49
2.2.3.2	Résonance de spin électronique	49
2.2.4	Mécanisme postulé de la réaction NT-diazonium	53
2.2.4.1	Initiation	53
2.2.4.2	Propagation	54
2.2.4.3	Terminaison	55
2.3	Effets structuraux et électroniques des nanotubes de carbone sur la réaction	57
2.3.1	Effet catalytique des nanotubes métalliques	57
2.3.2	Sélectivité selon le type électronique	62
2.3.3	Sélectivité selon le diamètre du nanotube	65
2.4	Conclusions	67
3	Enrichissement en nanotubes semiconducteurs pour la réalisation de CNTFETs	69
3.1	Dépôt sélectif par diélectrophorèse	70
3.1.1	Les étapes de nanofabrications des CNTFETs	70
3.1.2	Principe et théorie de la diélectrophorèse	71
3.1.3	Réalisations de CNTFETs performants par diélectrophorèse	73
3.1.3.1	Protocole expérimental : nanotubes de carbone et diélectrophorèse	73
3.1.3.2	Résultats et discussions	74
3.1.4	Conclusion	78
3.2	Fonctionnalisation sélective	79
3.2.1	Leviers d'amélioration	79
3.2.1.1	Stabilisation de l'arylradical	80
3.2.1.2	Augmentation de la nucléophilie des nanotubes métalliques	81
3.2.2	Réducteur	81
3.2.2.1	Les réducteurs chimiques	81
3.2.2.2	Un nouveau type de réducteur : les nanotubes de carbone de petits diamètres	84
3.2.2.3	Conclusions	86
3.2.3	Un saut dans la sélectivité : l'ester de diazonium	87
3.2.3.1	Formation d'un diazoester	87
3.2.3.2	Rôle de la nature de l'acide	91
3.2.3.3	Compréhension de l'effet de la base de Lewis sur le mécanisme	93
3.2.3.4	Conclusions	99
3.3	Enrichissement en sc-NT par fonctionnalisation chimique sélective	99
3.3.1	Séparation en voie humide	100
3.3.2	Réalisation de CNTFETs performants	102
3.3.2.1	Étapes de fabrication des CNTFETs	102
3.3.2.2	Caractérisation des Moff	104
3.4	Conclusions	110
4	Les bio-hybrides : nanotubes de carbone - photosystème I	113
4.1	Le photosystème I	114
4.1.1	Généralités	114
4.1.2	Le photosystème I	116

4.1.3	Caractérisations du photosystème I en solution	118
4.1.4	Conclusions	119
4.2	Photosensibilisation des nanotubes de carbone par le photosystème I : l'affinité chimique	119
4.2.1	Fabrication et caractérisation d'un dépôt de PSI par affinité chimique	120
4.2.2	Effet statique de la présence de la protéine sur un CNTFET	123
4.2.3	Effet optoélectronique	125
4.3	Photosensibilisation d'un CNTFET par un film de PSI	128
4.3.1	Fabrication et caractérisation d'un film de PSI	128
4.3.2	Effet intrinsèque du film sur un CNTFET	129
4.3.3	Effet optoélectronique du film de PSI	132
4.4	Orientation du photosystème I	135
4.4.1	Orientation naturelle	136
4.4.2	Stratégie d'orientation forcée	138
4.4.3	Premiers essais d'immobilisation	139
4.5	Conclusions	141
5	Partie expérimentale	143
5.1	Généralités	143
5.1.1	Produits chimiques	143
5.1.2	Spectroscopie d'absorption	143
5.1.3	Autres techniques d'analyse	144
5.2	Préparation des solutions de nanotubes de carbone	144
5.2.1	Purification des nanotubes de carbone	144
5.2.2	Mise en solution	145
5.2.3	Chromatographie d'exclusion stérique	145
5.3	Synthèse des diazoniums	147
5.4	Electrochimie	147
5.5	Etapes de nanofabrication des dispositifs pour la diélectrophorèse	148
5.5.1	Les électrodes	148
5.5.2	Silanisation	149
5.6	Nanofabrication des dispositifs pour les dépôts par <i>spincoating</i>	150
5.6.1	Les électrodes	150
5.6.2	Elimination des court-circuits	151
5.7	Purification du photosystème I couronne	151
5.8	Immobilisation du PSI par la fonction cystéine	152
5.8.1	Test d'immobilisation	152
5.8.2	Synthèse du lien maléimide	153
6	Conclusions et perspectives	169
7	Valorisation des résultats	173
8	Annexes	175

0 INTRODUCTION

Les nanotubes de carbone n'ont eu de cesse, depuis leur découverte, de passionner la communauté scientifique. Leurs propriétés électroniques et mécaniques exceptionnelles en font l'un des matériaux les plus prometteurs des nanotechnologies. En effet, ils peuvent permettre le développement de nouveaux composants électroniques innovants dans des domaines variés comme l'électronique flexible, les détecteurs ultra-sensibles, l'électronique de hautes fréquences, les systèmes nano-électromécaniques (NEMS), l'optoélectronique et les nouvelles sources d'énergie. Même si de nombreux démonstrateurs généralement à l'échelle du laboratoire ont montré la faisabilité de ce type de composants, il reste de nombreux verrous à la viabilisation de ces technologies pour l'industrie de la micro-électronique : la manipulation des nanotubes et l'inhomogénéité de leurs propriétés, principalement.

Dans un premier temps, les chimistes se sont donc intéressés à la réactivité chimique des nanotubes pour tenter de résoudre les problèmes inhérents à la manipulation des nanotubes de carbone. Les nanotubes ont alors montré un vaste panel de réactions qui ont permis d'améliorer leur solubilité et même d'ajouter de nouvelles fonctionnalités comme la photosensibilisation. De plus, la chimie a également cherché à résoudre le problème majeur des nanotubes qu'est l'hétérogénéité de leurs propriétés électroniques : semiconducteurs vs métalliques. Pour le laboratoire, cette hétérogénéité est un frein majeur pour, par exemple, l'étude des propriétés hautes fréquences des transistors à nanotubes de carbone [1, 2]. Les techniques actuellement utilisées dans la littérature sont soit à faible rendement en matériaux séparés et très coûteuses soit à faible efficacité de séparation (sélectivité).

L'une des problématiques de cette thèse a donc été le développement d'une méthode plus performante qui consiste à fonctionnaliser sélectivement les nanotubes de carbone métalliques avec un diazonium. La communauté scientifique a très tôt utilisé cette réaction mais par la suite a plutôt préféré d'autres méthodes de séparation du fait de la faible sélectivité de la réaction. Or, cette méthode rassemble tous les critères pour être applicable industriellement : facilité d'utilisation, transposable à grande échelle et faible coût. En effet, les diazoniums sont des composés très réactifs mais qui ont une bonne stabilité intrinsèque et sont commerciaux, leur structure est facilement modulable ce qui ouvre de nombreuses possibilités, leur couplage avec les nanotubes est de type covalent, il diminue drastiquement la conductivité des nanotubes métalliques mais est réversible [3, 4].

La sélectivité de cette réaction étant trop faible, il faut donc trouver des leviers d'amélioration. Pour cela, la démarche scientifique de cette thèse a donc été dans un premier temps d'étudier le mécanisme de cette réaction qui était jusque là méconnu. En effet peu d'études avaient été réalisées sur ce sujet [5, 6] et quelques hypothèses avaient été formulées mais très peu prouvées expérimentalement. De plus, nous nous sommes particulièrement intéressés à la compréhension de l'origine de la sélectivité de la réaction.

Dans un autre contexte, le laboratoire s'intéresse depuis de nombreuses années aux transistors à nanotubes de carbone à effet de champ (CNTFET pour *Carbon NanoTube Field-Effect Transistors*) pour des applications en optoélectronique. En effet, la thèse de Julien Borghetti sou-

tenue en 2006 au laboratoire démontre le potentiel de transistors optiquement commandé obtenus par dépôt d'un film de polymère photosensible [7].

Plus récemment encore, des porphyrines ont été greffées sur des nanotubes de carbone par « click chemistry », ce concept de greffage de molécule photosensible sur les nanotubes a montré son utilité potentielle dans la réalisation de cellules photovoltaïques [8].

Dans ces deux cas, les propriétés des dispositifs dépendent de l'espèce photosensible utilisée. Dans l'optique d'amélioration de ces dispositifs, mes travaux de thèse se sont focalisés sur l'interaction des nanotubes de carbones et une des espèces photosensibles les plus performantes créées par la nature : le photosystème I, une protéine photosynthétique. En effet, cette protéine possède des propriétés optiques exceptionnelles optimisées par la nature depuis des milliards d'années. Son rendement quantique de 1 et la séparation énergétique et géométrique du donneur et de l'accepteur font de cette protéine un super colorant.

Actuellement la plupart des bio-hybrides nanotubes/protéines sont étudiés principalement pour des applications en détection biologique, pour des piles à combustible et pour la maîtrise de l'auto-assemblage des nanotubes de carbone. Mes travaux ont pour but de concevoir et d'étudier des bio-hybrides nanotubes/photosystème I pour comprendre l'interaction entre le nanotube et la protéine dans la perspective d'utiliser ce bio-hybride dans une cellule photovoltaïque. Les performances de la protéine pourraient permettre d'augmenter le rendement de conversion des cellules photovoltaïques organiques.

Mes travaux sont présentés dans ce manuscrit qui s'articule autour de cinq chapitres :

Dans le premier chapitre, le contexte bibliographique de mes travaux de thèse sera exposé. Les nanotubes de carbone seront tout d'abord décrits. Nous préciserons leur structure, leurs différents modes de synthèse et leur réactivité chimique riche. Ensuite nous ferons un bref état de l'art des méthodes de séparation des nanotubes de carbone selon différents critères structuraux et électroniques. Puis nous discuterons de l'utilisation des nanotubes de carbone pour la réalisation de transistors à effet de champ et de leur applications en optoélectronique et en photovoltaïque. Et enfin, nous parlerons des bio-hybrides réalisés soit à partir de nanotubes de carbone soit à partir du photosystème I.

Au cours du second chapitre, nous montrerons que le couplage diazonium/nanotube passe par un mécanisme radicalaire en chaîne à l'aide d'une étude cinétique qui nous permettra de déterminer les ordres partiels de réaction et à l'aide d'une détection directe et indirecte des radicaux présents dans notre système d'étude. Enfin, nous nous intéresserons à l'effet des paramètres structuraux et électroniques des nanotubes de carbone sur la réaction et plus particulièrement à la détermination de l'origine de la sélectivité de la réaction envers les nanotubes métalliques.

Dans le troisième chapitre, nous traiterons de l'enrichissement en nanotubes semiconducteurs pour la réalisation de transistors à effet de champ performants. Tout d'abord, nous présenterons une méthode innovante d'enrichissement en nanotubes semiconducteurs en utilisant la diélectrophorèse. Puis, dans le prolongement direct du chapitre précédent, nous identifierons les voies d'améliorations possibles pour la sélectivité de la réaction. Nous verrons que l'utilisation d'une base de Lewis permet d'augmenter significativement la sélectivité envers les nanotubes métalliques. Enfin, nous utiliserons cette dernière méthode pour la réalisation de transistors à effet de champ performants.

Le quatrième chapitre traitera de l'utilisation d'une protéine photosynthétique appelée photosystème I pour la photosensibilisation des nanotubes de carbone. Le chapitre débutera par une description du photosystème I et une discussion sur les propriétés de cette protéine. Ensuite, nous discuterons de la fabrication et des effets optoélectroniques de différents dispositifs nanotubes-

protéines que nous avons réalisés. Enfin nous parlerons de la nécessité d'orienter sélectivement la protéine et des différentes tentatives réalisées dans ce but.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous détaillerons tous les protocoles expérimentaux des techniques utilisées au cours de ces travaux de thèse avec en particulier le protocole de purification des nanotubes de carbone.

Nous conclurons sur les résultats obtenus, les diverses applications des techniques développées et de des améliorations possibles à apporter à ces travaux. Nous finirons par une discussion sur les perspectives à envisager sur l'ensemble de mes travaux de thèse.

1 CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE

CE CHAPITRE DÉFINIT LE CONTEXTE SCIENTIFIQUE DE CETTE THÈSE. TOUT D'ABORD, NOUS PARLERONS DES NANOTUBES DE CARBONE, DE LEUR STRUCTURE À LEUR RÉACTIVITÉ CHIMIQUE EN PASSANT PAR LEURS MÉTHODES DE SYNTHÈSE. ENSUITE, NOUS NOUS INTÉRESSERONS AUX MÉTHODES ACTUELLES PERMETTANT DE SÉPARER LES NANOTUBES DE CARBONE SELON DIFFÉRENTS CRITÈRES COMME LE DIAMÈTRE OU LE TYPE ÉLECTRONIQUE EN DISCUTANT DES AVANTAGES ET DES INCONVÉNIENTS DE CHAQUE TECHNIQUE. APRÈS LES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES, NOUS DISCUTERONS DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES NANOTUBES DE CARBONE ET DE LEURS APPLICATIONS DANS LES TRANSISTORS À EFFET DE CHAMP, EN OPTOÉLECTRONIQUE ET EN PHOTOVOLTAÏQUE. ENFIN, NOUS ABORDERONS LE SUJET DES BIO-HYBRIDES SOIT À NANOTUBES DE CARBONE SOIT À PROTÉINE PHOTOSYNTHÉTIQUE ET DE LEURS APPLICATIONS.

1.1 Les nanotubes de carbone

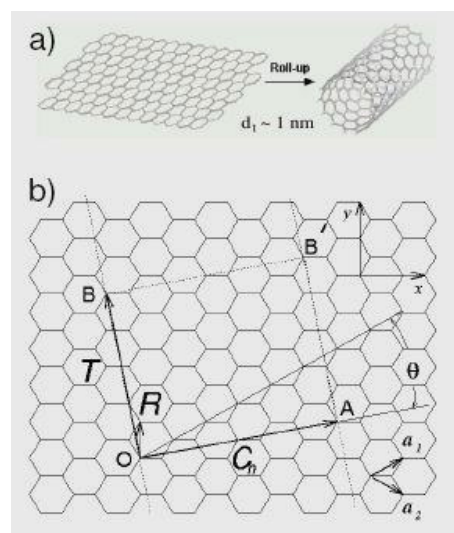
Les nanotubes de carbone ont été observés pour la première fois en 1993 par S. Iijima (NEC) [9] et par D.S. Bethune [10]. Des travaux théoriques ont ensuite prédit des propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles. Il y a alors eu un engouement pour les nanotubes de carbone ensuite intensifié par la découverte d'une méthode de synthèse donnant des nanotubes carbone avec un diamètre faiblement dispersé [11].

1.1.1 Structure chimique

Les nanotubes de carbone représentent une des formes allotropiques du carbone avec le graphite, le graphène, le diamant et les fullerènes (ex : C_{60}). Les nanotubes de carbone sont formés d'une ou plusieurs parois cylindriques où les atomes de carbone forment un réseau hexagonal dit en nid d'abeille. Il existe deux types de nanotubes : les monoparois et les multiparois. Seul le cas des nanotubes de carbone monoparois sera exposé par la suite. En effet, les nanotubes de carbone multi-feuillets sont essentiellement métalliques ce qui rend inutile leur utilisation pour la réalisation de transistors. Les nanotubes de carbone sont des objets unidimensionnels (un diamètre de l'ordre du nanomètre et une longueur pouvant aller jusqu'au centimètre). Les orbitales électroniques des atomes de carbone dans le nanotube sont toutes hybridées sp^2 . Chaque atome est lié à ses trois plus proches voisins par trois liaisons identiques (1,3 Å) du fait de la délocalisation des électrons. Cette délocalisation électronique sur tout le nanotube induit une structure de bande qui va dépendre de la façon dont le nanotube est enroulé.

Figure 1.1

Structure et origine de la chiralité des nanotubes de carbone : a) Enroulement d'un feuillet de graphène sur lui-même. b) Illustration du vecteur d'enroulement \vec{C}_h qui définit la chiralité du nanotube et du vecteur \vec{T} qui définit l'axe du nanotube sur le réseau cristallin du graphène



En effet, la structure des nanotubes de carbone monoparois peut être envisagée comme un enroulement d'un feuillet de graphène sur lui-même (Fig 1.1 a). Il est possible d'enrouler ce feuillet de plusieurs manières différentes caractérisées par le vecteur chiral \vec{C}_h (Fig 1.1 b). Ce vecteur décrit le périmètre de section du nanotube, ses coordonnées (n,m) se décomposent sur les vecteurs primitifs de la cellule élémentaire du réseau cristallin du

graphène tel que [12] :

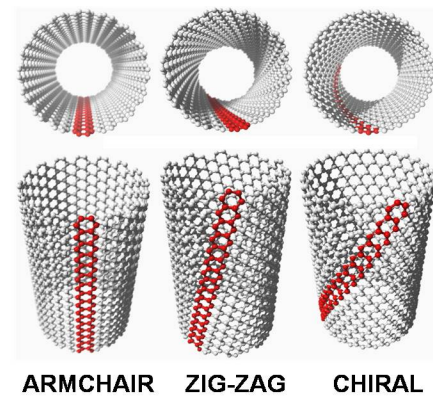
$$\vec{C}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 \quad (1.1)$$

Ce vecteur induit la chiralité des nanotubes de carbone qui est caractérisée par les deux entiers n et m . Ainsi pour une même composition chimique, il y a plusieurs chiralités ce qui provoque une hétérogénéité des propriétés chimiques et électroniques des nanotubes. En effet, il existe diverses familles de nanotubes de carbone (Fig 1.1.1) avec des propriétés électroniques différentes :

- les nanotubes avec $n = m$ qui sont appelés armchair et les nanotubes avec $n - m = 3j$ où $j = 0, 1, 2, \dots$ dits chiraux sont métalliques à température ambiante,
- les nanotubes avec $n - m = 3j + 1$ et $n - m = 3j + 2$ dits chiraux sont semiconducteurs avec un ΔE de la bande interdite inversement proportionnel au diamètre du nanotube,
- les nanotubes avec $m = 0$ appelés zig-zag qui peuvent être métalliques ou semiconducteurs.

Figure 1.2

Illustration des chiralités des nanotubes de carbone : De gauche à droite il y a les nanotubes de carbone armchair ($n = m$), zig-zag ($m = 0$) et chiraux ($n - m = 3j + i$ avec $j = 0, 1, 2, \dots$ et $i = 0, 1, 2$).



Mais cette structure est une vision idéalisée des nanotubes de carbone où les défauts ne sont pas pris en compte. En effet, les atomes de carbone peuvent par exemple former des pentagones au lieu des hexagones ce qui induit généralement des courbures dans le nanotube. Ces défauts jouent un rôle important dans les propriétés mécaniques des nanotubes [13].

En conclusion, la structure des nanotubes de carbone (chiralités) est hautement corrélée aux propriétés chimiques et physiques. La plupart des méthodes actuelles de synthèse des nanotubes permettent de sélectionner le diamètre avec plus ou moins de dispersion mais ne permettent pas de favoriser une chiralité par rapport à une autre d'où l'hétérogénéité des propriétés entre les différentes sources de nanotubes.

1.1.2 Les méthodes de synthèse des nanotubes monoparois

Les nanotubes de carbone sont synthétisés selon plusieurs méthodes qui peuvent être séparées en deux classes : les méthodes à haute température et les méthodes à température moyenne ($< 1000^\circ\text{C}$). Pour former des nanotubes monoparois quelque soit la méthode

utilisée, il est nécessaire d'introduire des catalyseurs métalliques lors de la réaction. La figure 1.3 montre les nanotubes synthétisés par ces méthodes de la poudre macroscopique au nanotube individuel en passant par les assemblées en cordes de nanotubes (*bundles* en anglais).

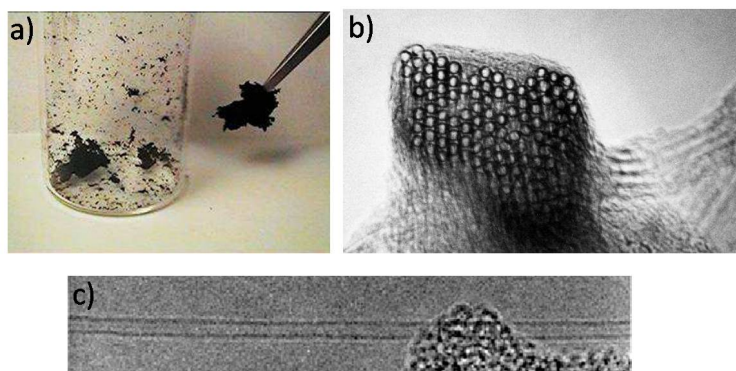


Figure 1.3

Illustration de nanotubes de carbone sous différentes formes : **a)** Poudre macroscopique obtenue après synthèse de nanotubes de carbone non purifiés. Ils sont reçus sous cette forme au laboratoire. **b)** Microscopie électronique à transmission (TEM) des assemblées en corde de nanotubes. Ces édifices sont ordonnés grâce aux forces de Van der Waals entre les nanotubes. **c)** Microscopie TEM d'un nanotube de carbone monoparoi individuel.

Les procédés à haute température sont directement issus de la méthode historique inventée par Krätschmer et Huffman en 1990 [14] pour la production de fullerènes. Tous ces procédés consistent à sublimer du graphite à des températures autour de 3200°C , la température de sublimation du graphite, et de condenser les vapeurs obtenues sous un gradient de hautes températures. Il y a essentiellement deux techniques utilisées pour sublimer le graphite qui sont l'arc électrique [9] et l'ablation laser [15]. Les nanotubes de carbone utilisés dans cette thèse ont été synthétisés par arc électrique avec des diamètres compris entre 1.2 et 1.4 nm par la société Nanoledge France.

Le procédé à températures moyennes est appelé *Catalytic Chemical Vapor Deposition* (CVD). Cette technique consiste en la décomposition d'un gaz carboné en présence de catalyseurs : des particules de métal de transition (Co, Fe, Ni) [16]. Lors de la réaction, les particules métalliques servent en même temps de sites de décomposition et de germes pour la croissance des nanotubes. Le monde de la micro-électronique est très intéressé par la CVD du fait que les températures de réaction sont plus compatibles avec l'industrie du silicium. De plus, la CVD permet également de localiser précisément les nanotubes de carbone sur un substrat [17]. En effet, la croissance se faisant à partir des particules de catalyseur, il suffit de contrôler le dépôt des particules métalliques. Les avancées récentes ont permis un meilleur contrôle du diamètre des nanotubes de carbone obtenus mais il est toujours impossible de contrôler la chiralité du nanotube et donc d'avoir des nanotubes aux propriétés électroniques uniformes soit métalliques soit semiconducteurs.

1.2 La chimie des nanotubes de carbone

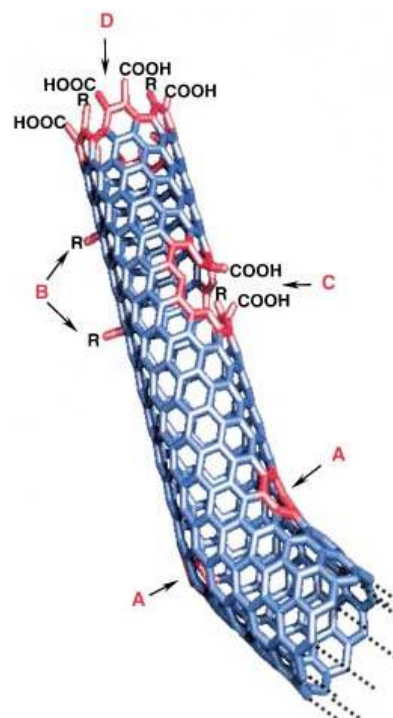
Par le passé, les recherches sur les nanotubes de carbone se sont surtout concentrées sur l'investigation de leurs propriétés physiques [18]. Mais, assez vite, le problème de la manipulation des nanotubes (insolubilité et forte tendance à l'agglomération) est apparu. Les chimistes se sont donc intéressés à la fonctionnalisation des nanotubes de carbone pour, dans un premier temps, en améliorer la solubilité [19]. Par la suite, de nouvelles fonctions (optoélectronique, magnétisme, etc.) ont été ajoutées aux nanotubes via la fonctionnalisation chimique.

1.2.1 La chimie covalente des défauts

Il existe différents types de défauts dans les nanotubes de carbone (NT) qui peuvent être dus soit à leur synthèse soit à leur purification. En effet, après synthèse, les nanotubes peuvent présenter des défauts de cycles (cycle à 5 ou à 7 carbones) et, souvent les extrémités du nanotube sont bouchées par les particules de catalyseur. Ces particules sont éliminées par un traitement oxydant comme par exemple un reflux dans l'acide nitrique (HNO_3) qui décore les extrémités du nanotube de fonctions carboxyliques [20]. Il est également possible dans le cas de conditions plus drastiques de former ses défauts carboxyliques sur les parois du nanotubes de carbone [21].

Figure 1.4

Défauts typiques des nanotubes de carbone [22] :
A) Présence de cycles à 5 et à 7 carbones dans la structure du nanotube ce qui induit respectivement une courbure positive et négative. **B)** Présence de défauts de type sp^3 où $\text{R} = \text{H}$ et OH . **C)** Groupements carboxyliques sur les parois du nanotubes dus au traitement oxydant. **D)** Extrémité ouverte du nanotube terminée par des groupements carboxyliques. Il est également possible d'avoir d'autres groupements tel que NO_2 , OH , H et $=\text{O}$.



Ces défauts carboxyliques ont ensuite été utilisés pour greffer au nanotube différentes espèces chimiques :

- des molécules organiques via des réactions d'amidification [23] et d'estérification.
- Dans la plupart des réactions qui ont été réalisées, les molécules possédaient une

longue chaîne carbonée pour augmenter la solubilisation des nanotubes dans des solvants organiques [24]. Actuellement, ce type de fonctionnalisation est particulièrement utilisé pour incorporer les nanotubes dans des matrices, soit pour le renfort mécanique, soit pour la lubrification [25], soit pour augmenter la conductivité. Au laboratoire cette technique a été utilisée pour la mesure du transport électrique dans une molécule unique en utilisant les nanotubes de carbone comme électrodes [26].

- des nanoparticules telles que des nanoparticules d'or [27], de CdSe [28] ou de TiO₂. Ce type d'hétérostructure nanotube-nanoparticule a de nombreuses applications en optoélectronique, en photovoltaïque et en catalyse [29].
- des espèces biologiques pour des applications diverses telles que des protéines fluorescentes via le couple biotine-streptavidine, la biotine étant greffée sur les groupements carboxyliques des nanotubes [30] pour des applications en imagerie cellulaire ; ou des brins d'ADN via une amidification [31] pour, par exemple, utiliser les propriétés exceptionnelles de reconnaissance de l'ADN et ainsi contrôler spécifiquement le placement du nanotube de carbone.

La chimie des défauts carboxyliques permet d'ajouter de nouvelles fonctionnalités au nanotube tout en préservant l'aromaticité de la structure c'est-à-dire la conductivité du nanotube [32] mieux que les réactions covalentes sur les parois du nanotube même si toutefois la formation des fonctions acides nécessite un traitement oxydant qui risque lui aussi de détruire l'aromaticité. Néanmoins il est à noter que le panel de réactions utilisées est restreint et l'interaction entre la nouvelle fonctionnalité et le nanotube n'est pas toujours optimisée du fait de la longueur de chaîne séparant l'espèce active du nanotube.

1.2.2 La chimie covalent des parois du nanotube de carbone

C'est la réactivité chimique la plus riche des nanotubes de carbone (Fig 1.5). En effet, elle fait appel à la chimie des composés aromatiques, à la chimie des alcènes et à la chimie des cycloadditions. Les nanotubes de carbone du fait de leur nuage électronique délocalisé possèdent une très grande stabilité. Il n'est donc pas surprenant de voir que la plupart des réactions de fonctionnalisation des parois du NT rapportées dans la littérature utilisent des adduits très réactifs.

La fluorination a été la première réaction choisie pour étudier la fonctionnalisation des nanotubes (Fig 1.5 réaction 1) puisqu'elle était décrite dans les transformations chimiques du graphite [34]. Les nanotubes sont traités avec du fluor élémentaire à des températures comprises entre 150°C et 600°C. La liaison covalente avec le fluor a été confirmée par spectroscopie infrarouge avec un pic à 1220-1250 cm⁻¹ correspondant à la vibration de la liaison C-F. De plus, la microscopie à effet tunnel (STM) a permis de montrer que les atomes F se disposaient préférentiellement en ligne sur la circonférence du NT [35]. Des calculs théoriques ont ensuite pu expliquer ce phénomène [36].

La fluorination des NT a permis d'une part une meilleure solubilisation des NT dans les alcools et leur fonctionnalisation en voie humide et d'autre part l'ouverture d'un panel de nouvelles réactions dérivées de la chimie des halogènes comme la substitution nucléophile, par exemple l'alkylation des NT fluorés à l'aide de réactifs de Grignard [37].

La fonctionnalisation directe des parois du nanotube de carbone par des molécules

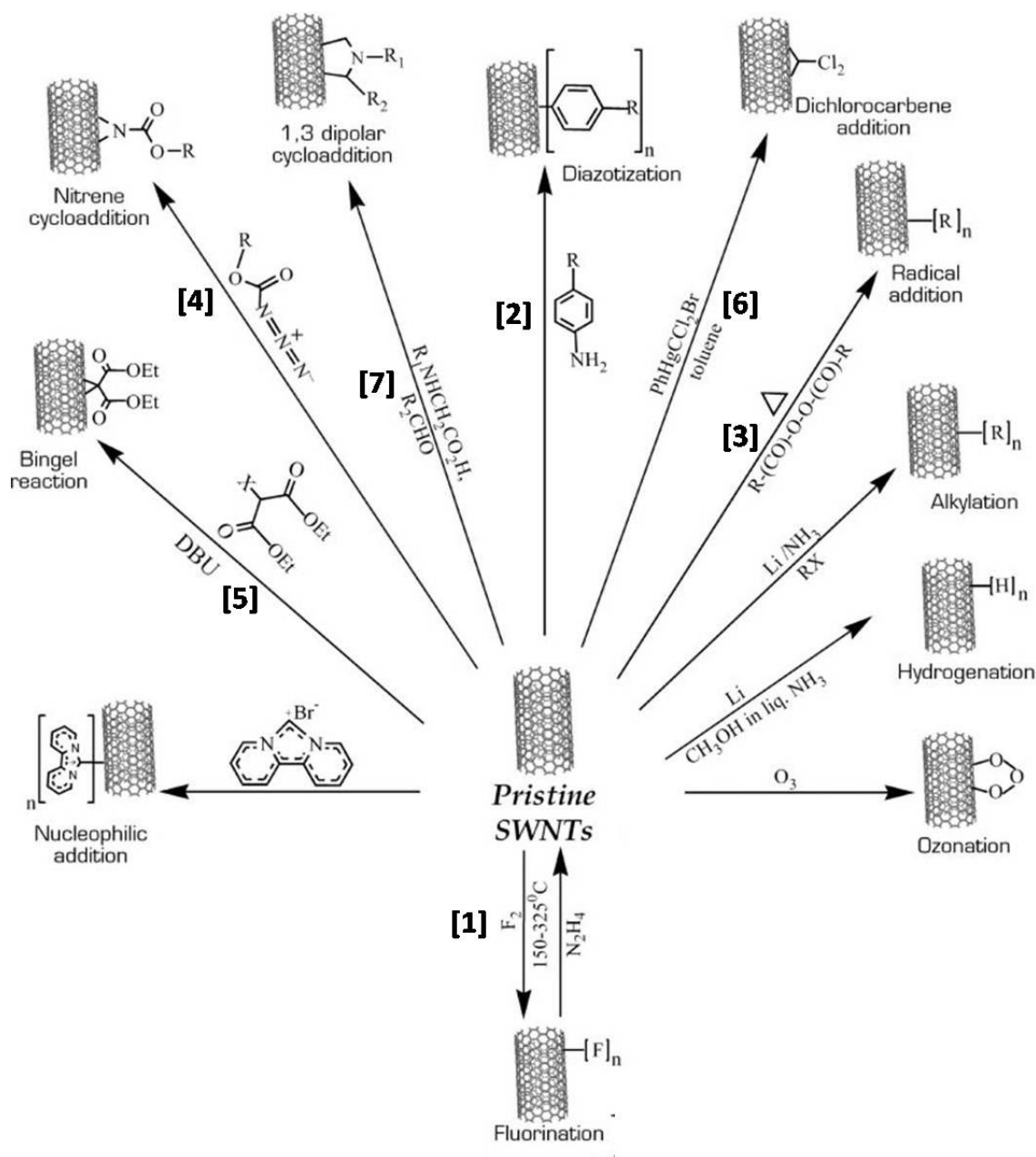


Figure 1.5

Panel de réaction covalente sur les parois des nanotubes de carbone (issu de [33]). Les descriptions de certaines réactions sont discutées dans le texte.

organiques est également possible par l'intermédiaire d'espèces très réactives : radicaux, nitrènes et carbènes. Dans le cas des radicaux (Fig 1.5 réactions 2 et 3), soit le radical est clairement créé en solution à partir de la décomposition thermique d'un peroxyde par exemple [38], soit l'existence du radical est supposée comme dans le cas du diazonium. Le mécanisme supposé de cette réaction sera discuté plus en détail dans la suite du manuscrit.

L'addition directe de molécules insaturées (Fig 1.5 réactions 4, 5 et 6) peut s'effectuer via des cycloadditions [2+1] de nitrènes [39], des cycloadditions [4+2] type Diels-Alder [40], des cyclopropanations comme la réaction de Bingel [41] et l'addition de carbènes nucléophiles [39].

La fonctionnalisation des NT basée sur l'addition 1,3 dipolaire d'ylures (Fig 1.5 réaction 7), générés *in situ* par la condensation d'un aldéhyde sur un acide α -aminé, a été très utilisée, dans un premier temps, pour la solubilisation des NT [42]. Par la suite, ce type de fonctionnalisation a servi à immobiliser des molécules optiquement actives telles que le ferrocène pour des applications en photovoltaïque [43]. Mais aussi cette réaction a permis d'immobiliser des espèces biologiques telles que des antigènes, anticorps, protéines et peptides pour des applications en imagerie, pour l'injection continue de médicament, pour la vaccination ou pour la thérapie génique [44, 45].

Toutes ces réactions transforment localement la structure électronique sp^2 en sp^3 et donc endommagent la délocalisation électronique du nanotube. Cela a pour effet de réduire considérablement la conductivité électrique [46]. De plus, il est difficile de contrôler le taux de fonctionnalisation sur les nanotubes de carbone, en effet, la plupart des méthodes d'analyses classiques de la synthèse organique sont difficilement applicables dans ce cas-ci. Enfin la chimie des nanotubes est très dépendante de leur structure par exemple, la réactivité varie selon le diamètre du nanotube.

En conclusion, la fonctionnalisation chimique covalente des parois des nanotubes de carbone peut se faire à partir d'un vaste choix de réactions. Mais, actuellement, il est difficile de savoir quelle est la méthode qui permet le meilleur compromis entre la quantité de fonctions nécessaires à l'application souhaitée et la dégradation des propriétés intrinsèques du nanotube de carbone.

1.3 Techniques de séparation des nanotubes de carbone

L'hétérogénéité des propriétés des nanotubes de carbone monoparois est un frein majeur pour leurs applications industrielles. En effet, pour améliorer les performances de dispositifs à nanotubes de carbone et cela quelle que soit l'application envisagée, les populations de nanotubes utilisées doivent être monodispersées en diamètre, longueur, chiralité et type électronique. La communauté internationale s'est donc très vite intéressée à la recherche de techniques de séparation. Cette partie fait un état de l'art non exhaustif des techniques de séparation décrites dans la littérature. Ces techniques peuvent être classées en trois catégories :

- la fonctionnalisation chimique sélective,
- la destruction sélective,
- la séparation par gradient de densité.

1.3.1 La fonctionnalisation chimique sélective

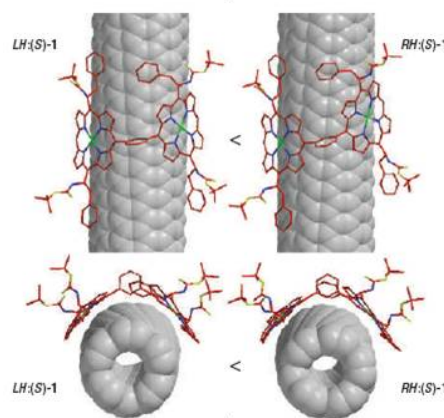
Pour amplifier les différences entre les diverses espèces de nanotubes de carbone dans un mélange polydispersé, les chercheurs ont exploré les réactions chimiques dont la réactivité était fonction du diamètre, de la chiralité et du type électronique des nanotubes. Dans la plupart des cas, la fonctionnalisation chimique spécifique est suivie d'une technique de séparation qui peut être l'électrophorèse, la chromatographie ou l'ultracentrifugation. La qualité de la séparation est toujours limitée par la sélectivité de la réaction chimique utilisée.

De toute la chimie des nanotubes, ce sont les réactions sur les parois qui ont montré une réelle sélectivité selon le diamètre et le type électronique [47]. Par exemple, la fonctionnalisation sélective des NT métalliques a été réalisée avec un sel de diazonium en milieu aqueux [48, 49]. Un choix intelligent du diazonium utilisé permet par la suite d'effectuer une séparation comme Kim *et al.* qui en choisissant le 4-hydroxybenzenediazonium ont pu enrichir une solution en nanotubes semiconducteurs par électrophorèse en milieu alcalin [50]. A contrario, si le diazonium est muni d'une longue chaîne alkyle, il est alors possible de jouer sur la différence de solubilisation des nanotubes fonctionnalisés dans les solvants organiques tel que le tétrahydrofurane (THF) [51]. Une sélectivité similaire a été observée avec la réaction d'un dichlorocarbène sur les nanotubes. Cette réaction est particulièrement intéressante puisque, contrairement aux diazoniums, elle permet l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi ce qui rend les NT métalliques, semiconducteurs [52]. En effet, dans le cas des diazoniums, il a été montré expérimentalement [53] et à l'aide de calculs théoriques [46] que la fonctionnalisation rend les nanotubes métalliques isolants. Mais récemment, une publication tend à dire que, selon le taux de fonctionnalisation avec le diazonium, il serait également possible d'ouvrir un gap au niveau de Fermi [54].

La fonctionnalisation covalente provoquant des dommages irréversibles sur les propriétés des nanotubes de carbone, la communauté scientifique s'est donc intéressée à la chimie non-covalente. L'exemple le plus démonstratif (Fig 1.6) est l'interaction d'une diporphyrine chirale avec un nanotube pour seulement une chiralité bien précise [55]. Cette interaction sélective selon la chiralité peut ensuite être optimisée en contrôlant l'angle formé par les deux porphyrines dans la molécule [56].

Figure 1.6

Illustration de l'interaction sélective entre deux molécules chirales et deux nanotubes de carbone chiraux [55] : la molécule utilisée est une diporphyrine chirale dont il est possible d'optimiser l'interaction sélective avec le nanotube selon sa chiralité en modifiant l'angle formé par les deux porphyrines.



De plus, l'interaction non-covalente de certains polymères avec les nanotubes de car-

bone a montré une sélectivité en fonction du diamètre et du type électronique. En particulier, les polymères type fluorènes ont montré une sélectivité en diamètre [57] alors que l'acide désoxyribonucléique (ADN) simple brin semble s'enrouler autour du nanotube en fonction de sa chiralité [58] et a montré une forte affinité pour les nanotubes semiconducteurs [59]. Il est important de noter que la sélectivité via des interactions non-covalentes ne fonctionne vraiment que pour des petits diamètres (< 1.2 nm).

En conclusion, les techniques utilisant la fonctionnalisation chimique covalente sélective sont facilement applicables pour des applications industrielles du fait de leur faible coût et de leur facilité d'utilisation mais souffrent cruellement de leur faible sélectivité comparée aux autres méthodes qui seront abordées dans la suite. La chimie non covalente, quant à elle, permet d'obtenir des sélectivités plus importantes mais avec des coûts plus élevés (ADN, molécules chirales).

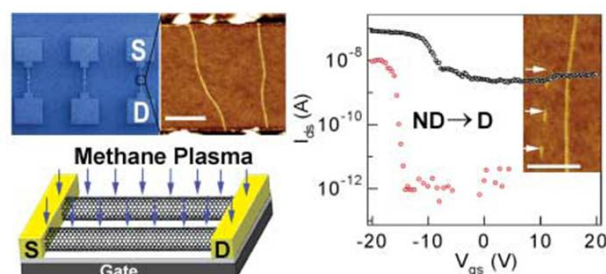
1.3.2 La destruction sélective

Pour de nombreuses applications, la présence de nanotubes de type électronique différent diminue grandement les performances par exemple, dans les transistors à effet de champ, les nanotubes métalliques limitent la modulation du transistor. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'effectuer une séparation des nanotubes puisqu'une destruction ou inactivation sélective des nanotubes non désirés est suffisante. Nous venons de voir que certaines réactions chimiques en solution permettaient déjà de le faire.

D'autres études ont montré que des réactions en phase gazeuse (compatibles avec les procédés de micro-électronique actuels) selon les conditions utilisées peuvent détruire sélectivement certains nanotubes de carbone. En effet, il est possible par exemple d'oxyder sélectivement les nanotubes avec de petits diamètres et certaines chiralités [60] puis par chauffage ($> 600^{\circ}\text{C}$) sous atmosphère riche en oxygène de détruire les nanotubes oxydés. Il a été également montré qu'une réaction en phase gazeuse avec du fluor gazeux suivie d'un chauffage à haute température sous vide permet de détruire sélectivement les nanotubes métalliques avec des diamètres inférieurs à 1.1 nm [61]. Un résultat identique a pu être obtenu pour des diamètres plus importants (1.4 à 2 nm) en utilisant un plasma de méthane [62] (Fig 1.7). Récemment la destruction sélective de nanotubes de carbone de diamètre inférieur à 1 nm par des vapeurs de lithium a été montrée [63].

Figure 1.7

Destruction sélective des nanotubes métalliques à l'aide d'un plasma de méthane (issu de [62]). Les nanotubes en configuration transistors sont soumis à un plasma de méthane ce qui a pour effet d'améliorer la caractéristique du transistor.



Il existe aussi d'autres approches qui exploitent la destruction sélective des nanotubes contrôlée par le courant électrique ou l'irradiation lumineuse. Dans le cas de la destruc-

tion à l'aide d'un courant électrique, les nanotubes sont en configuration transistor, une tension est alors appliquée sur la grille pour rendre les semiconducteurs isolants. Ensuite, une forte tension électrique est appliquée aux bornes du transistor, lorsque le courant qui passe à travers les nanotubes métalliques devient supérieur à environ 20 μA , les nanotubes se détruisent par oxydation avec l'oxygène de l'air [64].

Par ailleurs, il est également possible de contrôler optiquement l'oxydation sélective des nanotubes par l'eau oxygénée (H_2O_2) ou l'oxygène de l'air. L'eau oxygénée oxyde sélectivement les nanotubes semiconducteurs avec même une sélectivité en diamètre selon la longueur d'onde de la lumière incidente utilisée [65]. D'autre part, l'irradiation laser sous oxygène provoque l'oxydation sélective assistée par photolyse des NT métalliques [66]. Ce phénomène a également été observé avec une irradiation de lampe Xénon [67].

Toutes les méthodes de destruction abordées présentent le désavantage de faire des dommages collatéraux sur les nanotubes adjacents. Dans le cas fréquent des nanotubes en assemblée de cordes, toute la corde est généralement détruite. Cela nécessite donc un réglage fin de la méthode de destruction pour conserver les nanotubes utiles. De plus, la destruction sélective est un procédé irréversible, les nanotubes éliminés ne peuvent pas être régénérés et donc utilisés pour d'autres applications.

1.3.3 Le gradient de densité

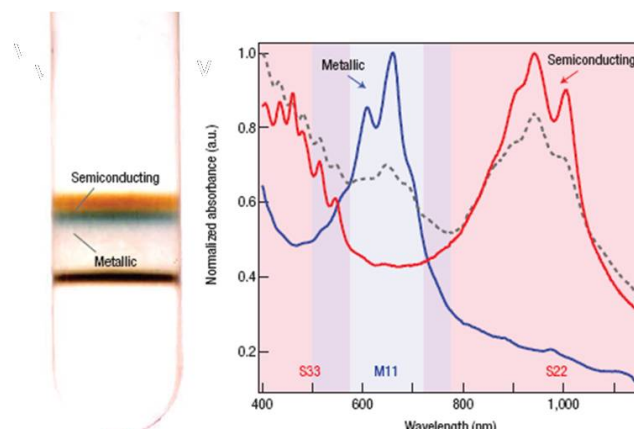
La dernière méthode décrite est l'ultracentrifugation par gradient de densité. L'ultracentrifugation classique est effectuée dans un solvant dont la densité est constante et sépare les nanotubes de carbone monoparois selon leur aptitude à la sédimentation. Cette méthode ne permet pas de séparer convenablement les nanotubes du fait de la multiplicité des paramètres structuraux. Le principal intérêt de cette méthode est sa capacité à séparer les nanotubes individuels des nanotubes en assemblée de cordes dissous à l'aide de surfactants [68].

Récemment, une nouvelle approche a été développée, l'ultracentrifugation par gradient de densité (DGU). Cette méthode permet de séparer les nanotubes de carbone selon leur densité volumique [69]. La DGU consiste à créer un gradient de densité dans le milieu où les nanotubes vont être injectés. Durant l'ultracentrifugation, les nanotubes sédimentent à travers le gradient de densité jusqu'à ce que la densité des nanotubes soient identiques à la densité de la solution. Ceci a pour effet de former des couches différentes de nanotubes en solution (Fig 1.8).

Initialement, la DGU a été utilisée pour trier des hybrides ADN-nanotubes selon leur diamètre [71]. Mais ces hybrides possédaient de nombreux désavantages tels que l'irréversibilité de l'interaction, le coût élevé et l'inefficacité de cette méthode sur les gros diamètres ($> 1.2 \text{ nm}$). Par la suite, les travaux se sont plutôt concentrés sur les nanotubes encapsulés par un surfactant. Par exemple, l'utilisation du cholate de sodium permet de trier les nanotubes de carbone selon leur diamètre. Il a été également montré que l'on peut séparer les nanotubes de carbone selon leur type électronique en utilisant un mélange de deux surfactants : le cholate de sodium et le dodécylsulfate de sodium [70]. Ce phénomène est dû au fait que la proportion des deux surfactants qui encapsulent le nanotube dépend de la polarisabilité du nanotube, ce qui induit alors des différences de densité.

Figure 1.8**L'ultracentrifugation par gradient de densité [70].**

Voici un résultat classique obtenu après ultracentrifugation. Les nanotubes se séparent dans ce cas-ci en deux bandes bien distinctes (à gauche). Les spectres d'absorption de ces deux bandes (à droite) montrent qu'il y a eu séparation des nanotubes semiconducteurs et métalliques. Le principe de cette séparation sera discuté dans le texte.



Cette méthode, répétée plusieurs fois, permet d'obtenir des puretés en nanotubes d'un type d'environ 99%. Malgré tout, cette technique possède certains désavantages pour son application à l'échelle industrielle. En effet, l'appareillage est coûteux, la méthode doit être réalisée de nombreuses fois pour atteindre le maximum de pureté et surtout les quantités de nanotubes purs obtenues sont faibles.

1.3.4 Conclusions

Depuis quelques années, les recherches sur la séparation des nanotubes de carbone ont fait de nombreuses avancées tangibles vers la production industrielle de solution de nanotubes monodispersés. Dans cette partie, plusieurs de ces avancées ont été abordées, même s'il existe d'autres méthodes telles que l'électrophorèse [72] et la croissance sélective [73]. Ce sont les méthodes utilisant l'ultracentrifugation par gradient de densité qui donnent les résultats les plus probants et fournissent les premiers nanotubes séparés commerciaux [70]. En effet, les méthodes utilisant la fonctionnalisation chimique souffrent encore de leur faible sélectivité.

1.4 Propriétés électroniques et applications des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbones possèdent des propriétés électroniques exceptionnelles [74] telles qu'un grand libre parcours moyen des charges (plusieurs centaines de nm à température ambiante et faible champ), une mobilité des électrons très importante ($100\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$) et une capacité à supporter de grandes densités de courant. Ces propriétés placent le nanotube comme un matériau prometteur pour l'électronique du futur.

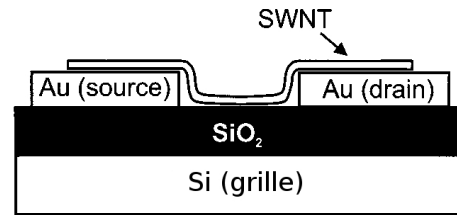
1.4.1 Les transistors à effet de champs à nanotubes de carbone (CNTFETs)

Le transistor à effet de champ de type MOSFET est le composant fondamental de l'électronique moderne. Un tel transistor peut être réalisé avec des nanotubes de carbone.

Un transistor à effet de champ à nanotube de carbone (CNTFET) est constitué d'un ou plusieurs nanotubes semiconducteurs formant un canal entre deux électrodes appelées source et drain. Le principe d'un CNTFET est de contrôler le courant passant à travers ce canal à l'aide d'une troisième électrode appelée grille séparée des nanotubes de carbone par un diélectrique.

Figure 1.9

Schéma d'un exemple de transistor à effet de champ à nanotube de carbone. Un nanotube de carbone semiconducteur est contacté par deux électrodes et le silicium recouvert d'une couche d'oxyde, le diélectrique, sert de grille arrière. Image issue de [75].

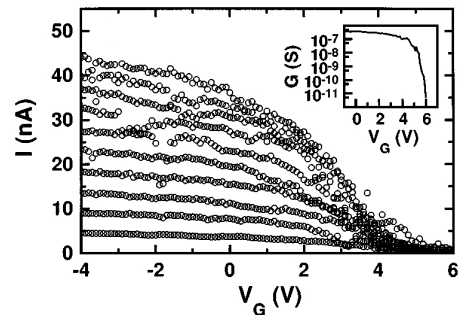


Les premiers transistors à nanotubes de carbone ont été réalisés en 1998 [76, 75]. Un nanotube de carbone individuel a été placé au-dessus de deux électrodes sur une couche d'oxyde de silicium (100 - 200 nm) elle-même déposée sur un substrat de silicium fortement dopé qui est utilisé comme grille arrière (Fig 1.9).

Figure 1.10

Exemple de caractéristiques électriques de transistors à effet de champ à nanotubes de carbone.

La figure, issue de [75], représente l'évolution du courant drain-source (I_D) en fonction de la tension appliquée sur la grille arrière (V_{GS}) pour différentes tensions de drain (V_{DS}).

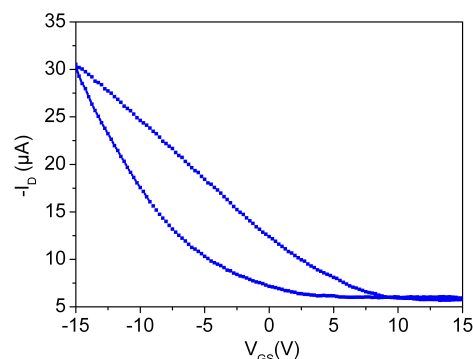


La figure 1.10 montre la caractéristique électrique (le courant drain-source (I_D) en fonction de la tension de grille (V_{GS}) d'un CNTFET. Nous voyons qu'à une tension de grille négative, un courant de trous s'établit dans le canal (état passant). A contrario, lorsque l'on augmente la tension de grille, nous voyons que le courant diminue de 5 à 6 ordres de grandeur (état bloqué). Le rapport entre les courants dans l'état passant (I_{on}) et dans l'état bloqué (I_{off}) traduit l'amplitude de modulation de la grille.

Par ailleurs, les caractéristiques électriques d'un CNTFET dont le diélectrique de grille est un oxyde présentent systématiquement un hystérésis lors du balayage en tensions de grille (Fig 1.11). En effet, selon que l'on balaye des tensions V_{GS} positives vers les négatives ou inversement, les courbes $I_D(V_{GS})$ ne sont pas confondues. Deux raisons peuvent expliquer l'existence de cet effet de charge. La première invoque l'injection d'électrons dans des pièges de l'oxyde à partir des nanotubes [77]. La largeur de l'hystérésis dépend dans ce cas de la qualité du diélectrique choisi. La deuxième raison invoquée est

Figure 1.11

Caractéristique $I_D(V_{GS})$ d'un transistor à effet de champ à nanotubes de carbone Le courant de drain est tracé en fonction de la tension appliquée sur la grille.



la présence de molécules d'eau adsorbées à la surface de la silice [78]. En effet, lors du balayage en V_{GS} , des charges sont piégées par ces molécules.

Les premiers transistors avaient de très mauvaises performances, principalement parce que le contact électrode/nanotubes était de résistance très élevée ($\geq 1 \text{ M}\Omega$). Par la suite, ce contact a pu être amélioré par dépôt des électrodes au-dessus du nanotube et à l'aide d'un recuit [79]. Cette approche a permis d'augmenter considérablement la densité de courant traversant le nanotube et d'obtenir des transistors modulant avec des ratios I_{on}/I_{off} de l'ordre de 10^6 .

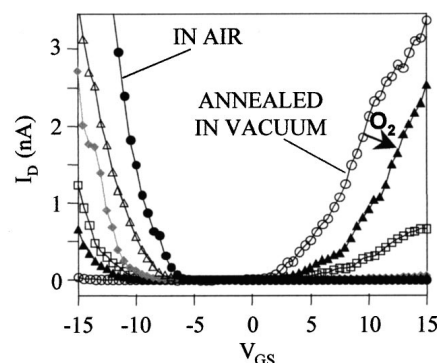
Les CNTFETs ont naturellement un comportement de transistor de type p , c'est-à-dire que les porteurs majoritaires sont des trous. Il y a deux hypothèses pour expliquer ce phénomène. La première hypothèse est que les nanotubes sont eux-mêmes de type p car ils peuvent être dopés par des atomes étrangers pendant la synthèse, la purification ou l'absorption de gaz. La seconde, la plus communément admise, est qu'à l'interface métal/NT l'injection des trous est favorisée par rapport à celle des électrons. En effet, il existe des barrières de Schottky à l'interface métal/NT. La barrière Schottky est une barrière tunnel créée par la différence des travaux de sortie entre le métal et le nanotube. La modification de la hauteur de ces barrières par la tension de grille est responsable de la modulation du courant dans le CNTFET. Par ailleurs, dans le cas d'une électrode en or, les travaux de sortie sont tels que la hauteur de barrière est moins importante pour les trous que pour les électrons.

De plus, il a été montré que la modification chimique induit une modification des caractéristiques électriques provoquées soit par un dopage des NT soit par une modification de la hauteur de la barrière de Schottky. En effet, lorsque les CNTFETs sont recuits sous vide, ils deviennent alors soit ambipolaires (type p et n) soit complètement de type n (électrons porteurs majoritaires) c'est-à-dire qu'il y a un courant d'électrons qui s'établit à des tensions de grille positives (Fig 1.12). Ce phénomène est provoqué par la désorption des molécules d'oxygène ce qui modifie la barrière de Schottky [80].

D'autres expériences ont montré par la suite que l'adsorption d'autres molécules à l'interface métal/nanotube pouvait également modifier l'alignement des niveaux d'énergie [81, 82]. La sensibilité des CNTFETs à de petites molécules est potentiellement meilleure que celle des détecteurs actuels [83]. C'est pourquoi, actuellement, les recherches pour l'application des nanotubes de carbone comme détecteurs de gaz toxiques [84] est en

Figure 1.12**Illustration de l'existence de barrières de Schottky.**

La figure issue de [80] représente l'effet de la présence ou de l'absence de molécules d'oxygène à l'interface métal/NT.



plein essor.

Les CNTFETs ont également montré qu'ils étaient sensibles à l'état redox ou conformationnel d'une protéine. Dans la référence [85], les protéines sont greffées sur la paroi du nanotube de carbone en configuration transistor et leurs degrés d'oxydation modulent la conductance du nanotube par l'intermédiaire du dopage. Les transistors ont donc été utilisés par la suite comme détecteurs biologiques.

En conclusion les CNTFETs ont un très grand intérêt d'un point de vue scientifique mais également dans le cadre d'applications variées en détection chimique et biologique. En effet, du fait de sa sensibilité moléculaire, le nanotube de carbone présente toutes les conditions pour être une nano-sonde idéale.

1.4.2 Applications en optoélectronique

Les dispositifs optoélectroniques à base de nanotubes de carbone peuvent être classés en deux catégories. La première catégorie utilise les propriétés optiques intrinsèques des nanotubes de carbone dues à l'existence d'une bande interdite directe pour les semi-conducteurs. D'une part, il est possible pour le nanotube de carbone d'absorber un photon et ainsi de créer une paire électron-trou liée appelée exciton [86]. Ensuite, sous l'effet d'une tension appliquée entre la source et le drain, une partie des paires électron-trou est séparée, l'électron est alors collecté par la source et le trou par le drain [87] donnant lieu à de la photoconductivité. Inversement, il est possible d'injecter des électrons dans la bande de conduction des nanotubes et des trous dans la bande de valence qui vont se recombiner avec émission d'un photon [88].

La deuxième catégorie, celle étudiée dans cette thèse, concerne la modification des caractéristiques électriques d'un CNTFET par la photoexcitation de colorants dans l'environnement des nanotubes de carbone. Dans ce cas, la longueur d'onde de commande du dispositif peut être choisie puisqu'elle est déterminée par le colorant. Par exemple, le colorant peut être associé au nanotube par greffage sur les nanotubes de l'espèce photoactive ou par dépôt d'un polymère photosensible.

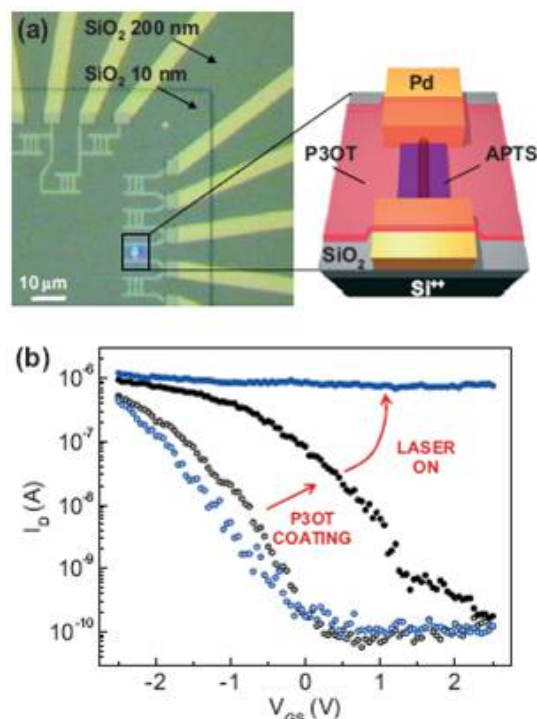
Dans le cas du greffage, des molécules photosensibles telles que des spiropyranes sont greffées sur le nanotube de manière covalente [89] ou par complexation via une molécule de pyrène [90]. Dans le cas des spiropyranes, l'excitation lumineuse va induire la rupture d'une liaison et ainsi créer des charges qui vont doper le nanotube et ainsi modifier

les caractéristiques électriques du CNTFET.

Dans le cas des polymères photosensibles, le dépôt d'une goutte de poly(3-octylthiophène) (P₃OT) par exemple sur un CNTFET permet de créer un transistor commandé optiquement (OG-CNTFET pour *Optically Gated Carbon NanoTube Field Effect Transistor*) [7]. En effet, la photoexcitation du polymère dans ses longueurs d'onde d'absorption permet de modifier drastiquement les caractéristiques électriques du CNTFET (Fig 1.13).

Figure 1.13

Modification photoinduite des caractéristiques électriques d'un CNTFET par la photoexcitation d'un film mince de polymère photo-actif, le P₃OT (issu de [7]). Une épaisseur de 5nm de polymère photo-actif est déposée sur un CNTFET. Les caractéristiques électriques sont mesurées avant (cercles ouverts noirs) et après dépôt (cercles pleins noirs). La caractéristique électrique du CNTFET recouvert du polymère sous éclairnement (cercles pleins bleus) est significativement modifiée.



1.4.3 Applications en photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est principalement constituée de deux électrodes et d'une couche active. Sous éclairnement, cette couche génère des paires électron-trou. Les électrons sont collectés à une électrode et les trous à une autre ce qui génère un courant. Dans le cas des cellules organiques, cette couche active est un polymère conjugué. L'insertion de nanotubes de carbone permet d'augmenter drastiquement l'efficacité de la cellule [91]. En effet, les nanotubes peuvent, d'une part, améliorer la conduction des charges dans le polymère. La mobilité des charge dans le nanotube est de 4 à 5 ordres de grandeur supérieure à celle d'un polymère conjugué conducteur. D'autre part, ils peuvent améliorer la séparation de l'exciton photogénéré.

De plus, les nanotubes de carbone semblent être une excellente alternative aux électrodes transparentes comme l'oxyde d'indium-étain (ITO) [92]. Enfin, dans les perspectives actuelles de l'électronique souple, les performances non altérées d'une électrode en nanotubes sous l'effet d'une déformation mécanique font des nanotubes de bons candidats pour les futurs électrodes de cellules photovoltaïques souples.

1.5 Les bio-hybrides : structure et fonctions

La plupart des bio-hybrides actuels réalisés à partir de nanotubes de carbone (NT) ont des applications en détection biologique, en auto-assemblages [93] et pile à combustibles [94, 95]. Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser particulièrement aux bio-hybrides NT/protéines utilisés pour leur capacité de détection. Enfin, nous parlerons de quelques travaux déjà réalisés avec des bio-hybrides formés à partir de photosystème I, la protéine photosynthétique utilisée dans nos travaux.

1.5.1 Bio-hybrides à nanotubes de carbone pour des applications de bio-senseurs

Les méthodes actuelles de détection de protéines et d'ADN utilisent la spectroscopie optique, la spectroscopie de masse et le gel d'électrophorèse [96, 97, 98]. Toutes ces techniques sont très sensibles mais sont coûteuses et nécessitent des expérimentateurs spécialisés. Depuis ces dernières années, les recherches sur les biopuces, des composants capables d'analyser rapidement des milieux biologiques, sont en plein essor. Une des approches envisagées pour la réalisation de ce type de composants consiste à utiliser les interactions biologiques spécifiques et de les transcrire en une réponse électrique. Rapidement, les CNTFETs ont montré leur intérêt. En effet, les nanotubes de carbone du fait de leur biocompatibilité et de leur taille sont le matériau idéal pour relier le monde de la biologie, avec ses interactions spécifiques, avec le monde macroscopique de la détection électrique. Par ailleurs, les CNTFETs ont déjà montré leur sensibilité de détection à l'échelle nanométrique dans des capteurs de gaz [99]. En effet, le NT est très sensible à la modification de son environnement électrostatique qui peut être provoqué par un changement de conformation d'une protéine ou par l'absorption de molécules à l'interface métal/NT ou encore bien d'autres phénomènes. Ce changement d'environnement du NT se traduit par une modification des caractéristiques électriques du CNTFET.

Les biocapteurs à base de CNTFETs ont de nombreuses applications pour la détection de protéines, carbohydrates et d'ADN. Nous allons présenter plusieurs exemples de bio-senseurs utilisant l'interaction anticorps-antigène et les réactions enzymatiques.

Dans le cas de la détection anticorps-antigène, les nanotubes sont fonctionnalisés de manière non covalente avec l'un des deux protagonistes. Star *et al.* [100] ont fabriqué un CNTFET sensible à la streptavidine (Fig 1.14) en utilisant des nanotubes de carbone couverts de polymères biotinilés. Le couplage biotine-streptavidine provoque une modification des caractéristiques électriques du transistor (Fig 1.14). Plus récemment, Li *et al.* [101] ont étudié l'interaction spécifique anticorps-antigène prostatique spécifique en utilisant des CNTFETs. Ils ont montré la très grande sensibilité de ce type de composant avec une limite de détection de l'ordre de la dizaine de pM. Pour cela, ils ont fonctionnalisé les nanotubes avec l'anticorps spécifique de la prostate de manière non-covalente en utilisant l'interaction π - π entre le pyrène et le NT.

Par ailleurs les CNTFETs ont également été utilisés pour la détection d'activités enzymatiques. Le diagnostic et le traitement des diabétiques nécessitent une détermination précise du taux de glucose dans le sang. De nombreuses recherches ont alors été faites sur la détection électrique du glucose en utilisant des CNTFETs [103]. Cette détection est

Figure 1.14

Illustration de l'effet de l'interaction biotine/streptavidine sur la caractéristique $I_D(V_{GS})$ du CNTFET. Cette figure issue de [100] montre les caractéristiques $I_D(V_{GS})$ d'un CNTFET couvert d'un polymère biotinilé en présence ou en l'absence de streptavidine.

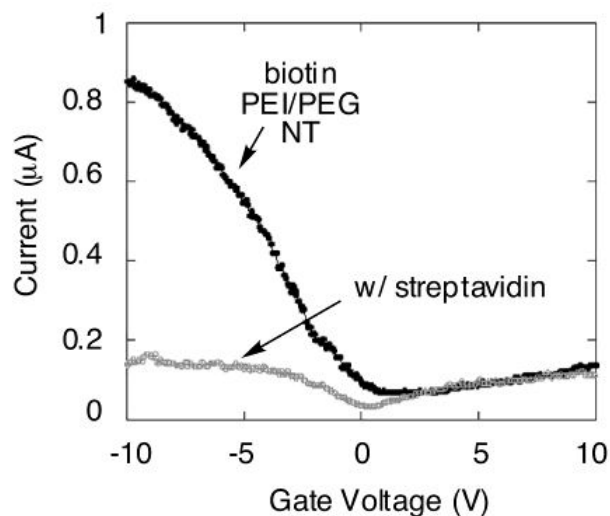
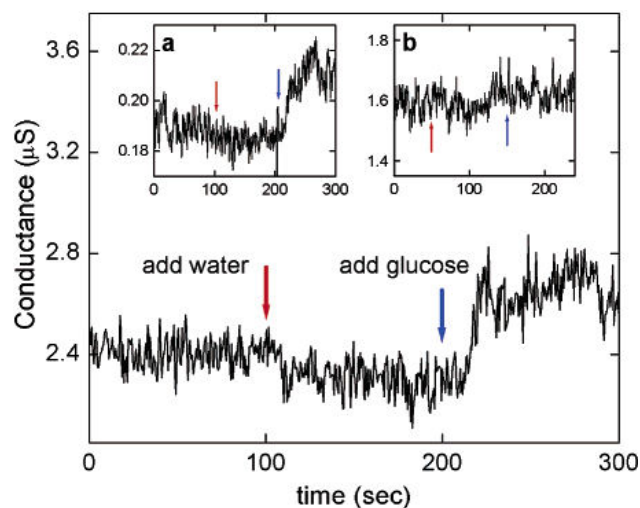


Figure 1.15

Illustration de l'effet du glucose sur la conductance d'un CNTFET couvert de glucose-oxydase (GOx). Cette figure issue de [102] compare l'effet d'ajout d'eau et de glucose sur la conductance d'un CNTFET couvert de GOx pour deux gammes de conductance (Figure et zoom a) et sur un CNTFET nu (zoom b).



basée sur l'oxydation du glucose par l'enzyme glucose-oxydase (GOx). Cette enzyme catalyse l'oxydation du β -D-glucose en D-glucono-1,5-lactone. Lors de cette transformation, il y a temporairement des changements de conformations et d'états de charge qui peuvent être détectés par le CNTFET. Besteman *et al.* [102] ont montré l'efficacité de cette détection du glucose. La figure 1.15 résume les résultats qu'ils ont obtenus et montre la spécificité de l'interaction. En effet, seul l'ajout de glucose augmente la conductance du CNTFET couvert de GOx. De plus, ces auteurs parlent de la possibilité grâce à la forte sensibilité du CNTFET de pouvoir détecter un seul événement dans ce cas-ci l'oxydation d'une seule molécule de glucose.

1.5.2 Bio-hybrides à base de protéines photosynthétiques

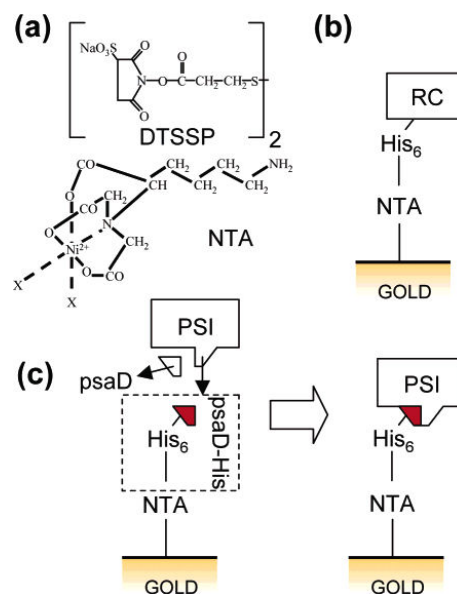
Le photosystème I est une protéine photosynthétique qui intervient dans le mécanisme de la photosynthèse oxygénique. Lorsque cette protéine reçoit un photon, il y a un transfert

électronique interne qui passe par différents intermédiaires explicités dans le chapitre 4. L'électron se retrouve sur la périphérie de la protéine et peut alors être transféré au milieu externe.

Das *et al.* [104] ont été les premiers, en 2004, à intégrer un photosystème I de la *Rhodobacter (Rb.) sphaeroides* dans un composant électronique. Ils ont utilisé de l'oxyde d'indium-étain (ITO) couvert d'une fine couche d'or comme électrode. Ensuite la protéine est immobilisée sur la surface de l'électrode par une succession de fonctionnalisations (Fig 1.16). Une molécule bifonctionnelle thiol/N-hydroxysuccinimydyl appelée DTSSP est, dans un premier temps, greffée à l'or via la terminaison thiol. Puis, par l'extrémité N-hydroxysuccinimydyl, un complexe de Nickel (II) avec un ligand nitrolotriacétique (NTA) et deux ligands Histidines est greffé via une réaction d'amidification. Ce complexe fixe ensuite une sous-unité de la protéine appelée PsaD modifiée génétiquement qui comporte des fonctions histidines qui se complexent au Ni (II). Enfin la sous-unité PsaD de la protéine native est retirée pour être remplacé par celle qui est reliée à l'électrode.

Figure 1.16

Illustration des différentes étapes permettant l'immobilisation d'un photosystème I sur une électrode ITO/Au Cette figure issue de [104] est détaillée dans le corps du texte.



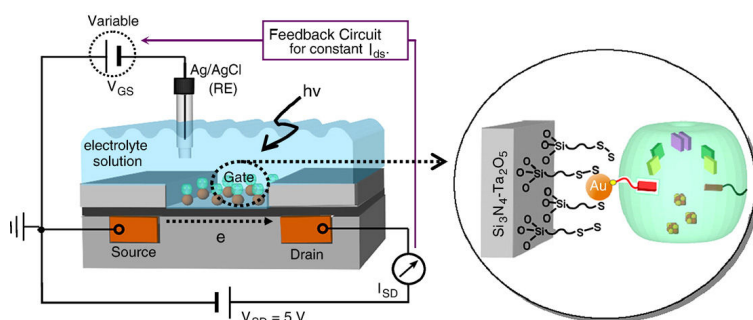
Une fois la protéine immobilisée, les auteurs ont mesuré l'efficacité et la viabilité d'un tel dispositif dans une configuration photovoltaïque où l'électron généré par la protéine est récupéré par l'électrode ITO/Au. Néanmoins, ils ont également montré la forte corrélation entre la stabilisation de la structure de la protéine immobilisée et les performances du dispositif.

En 2006, Terasaki *et al.* [105] ont montré la nécessité de nanostructurer l'électrode sur laquelle le photosystème I (PSI) est immobilisé pour améliorer le transfert électronique de la protéine vers l'électrode. Pour cela, ils ont immobilisé le PSI par affinité chimique avec une couche de thiols auto-assemblés (SAM) sur des nanoparticules d'or. Sur le même principe, Ciobanu *et al.* [106] se sont penchés sur l'optimisation de la longueur de la chaîne thiolée pour l'immobilisation du PSI. Ils ont montré que l'interaction entre une électrode plate et le PSI est la plus forte avec une molécule flexible c'est-à-dire plutôt avec une longue chaîne. Néanmoins, il faut prendre en compte que, plus cette chaîne sera longue,

plus la probabilité d'effet tunnel à travers cette couche sera faible.

Figure 1.17

Illustration du photo-détecteur et des étapes d'immobilisation du photosystème I issue de [107]. La première étape d'immobilisation consiste à extraire un accepteur d'électron intervenant dans le transfert de charge dans le PSI pour le remplacer par un autre accepteur greffé sur une nanoparticule d'or. Cette nanoparticule est ensuite déposée sur la grille d'un MOS-FET.



En 2007, une équipe a réalisé le premier photo-détecteur fait à partir de photosystème I et d'un transistor à effet de champ en silicium [107]. Dans le composant, le PSI de *Thermosynechococcus elongatus* est greffé sur une nanoparticule d'or qui est elle-même déposée sur la grille d'un transistor à effet de champ en silicium (MOSFET) (Fig 1.17). Sous éclaircissement, il y a un décalage vers les V_{GS} négatifs de la caractéristique $I_D(V_{GS})$ du MOSFET. De plus ils ont montré que ce décalage dépendait de la puissance incidente lumineuse. Il est à noter que toutes leurs expériences sont faites en milieu aqueux (Fig 1.17).

Récemment, le premier dispositif nanotubes de carbone/photosystème I a été réalisé par Frolov *et al.* [108]. Un photosystème I avec des fonctions cystéines ajoutées par mutation est greffé sur les défauts carboxyliques des nanotubes de carbone. Pour cela, les COOH activés par NHS des NT sont fonctionnalisés avec une molécule bifonctionnelle amine/maléimide. Les cystéines de la protéine viennent ensuite se fixer sur le groupement maléimide. Les bio-hybrides obtenus sont déposés aléatoirement entre deux électrodes. Les auteurs ont mesuré le photocourant entre les deux électrodes qui est de l'ordre de quelques dizaines de nA et ont montré que ce photocourant dépendait de la puissance lumineuse incidente. Cette expérience est la première à être réalisée en milieu sec. Récemment, le même groupe a montré qu'en immobilisant un PSI mutant sur un nanotube de carbone, il est possible de détecter une augmentation du photocourant qui suit le spectre d'absorption de la protéine [109].

1.5.3 Viabilité des bio-hybrides NT/PSI

Nous venons de voir qu'il était possible d'avoir un transfert électronique entre le photosystème I et le milieu extérieur. De plus il semble que la nanostructuration de l'électrode est un point important pour avoir le meilleur transfert. Les nanotubes du fait de leur biocompatibilité, de leur sensibilité et surtout de leur nanostructure sont de très bons candidats pour constituer l'électrode. Mais avant cela, nous devons étudier la viabilité d'une

interaction entre une protéine fonctionnant dans le milieu biologique et le monde de la nanoélectronique.

1.6 Conclusions

Ce chapitre définit le contexte scientifique de cette thèse. Depuis leur découverte, les nanotubes de carbone n'ont eu de cesse d'intéresser les scientifiques du fait de leurs propriétés exceptionnelles qui, comme nous venons de le voir, sont fortement corrélées à la structure des nanotubes (NT). L'hétérogénéité de la structure des NT (chiralités) et par voie de conséquence des propriétés est devenue un problème majeur dans l'avancée des recherches. De nombreuses études ont alors été réalisées pour tenter de séparer les NT selon leur type électronique, principalement. De toutes les méthodes décrites dans ce chapitre, c'est la DGU qui permet d'obtenir les meilleures puretés en NT d'un seul type électronique mais cette méthode est longue et coûteuse et donc difficilement industrialisable. Néanmoins, les méthodes actuelles, pouvant être applicables à grand échelle, de fonctionnalisation chimique sélective ne permettent pas d'obtenir de telles puretés à cause de la faible sélectivité des réactions chimiques. Mes travaux de thèse se placent donc dans l'optique d'améliorer une de ces méthodes : la fonctionnalisation par des diazoniums. Pour cela, je me suis intéressé dans un premier temps à l'étude du mécanisme de cette réaction pour identifier les voies d'amélioration possibles qui ont par la suite été utilisées dans le cadre d'une séparation de NT en voie humide et de la réalisation de transistors performants.

Nous venons de voir également que les nanotubes de carbone en configuration transistor sont très sensibles à leur environnement. Des chercheurs ont montré qu'il était possible de photosensibiliser des CNTFETs à l'aide d'espèces photoactives. Les performances de ce type de composant dépendent fortement de l'espèce photosensible utilisée. Dans le but d'améliorer les performances de tels dispositifs, j'ai conçu et étudié un bio-hybride composé de nanotubes de carbone et de protéines photosynthétiques, un super colorant optimisé par la nature. Actuellement, les bio-hybrides décrits dans la littérature sont principalement utilisés pour des applications de biocapteur. De plus, très peu d'études ont été menées sur des bio-hybrides à base de protéines photosynthétiques. Or ce type de composant pourrait avoir des applications dans des cellules photovoltaïques. En effet, les nanotubes ont déjà montré qu'ils pouvaient sensiblement améliorer les performances de cellules photovoltaïques grâce à leur forte conductivité et de leur capacité à séparer les charges photo-induites.

2 MÉCANISME DE LA RÉACTION D'UN DIAZONIUM SUR DES NANOTUBES DE CARBONE

LA SÉPARATION DES NANOTUBES DE CARBONE SELON LEURS PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES EST DEVENUE UN ENJEU MAJEUR DANS LE MONDE DES NANOTECHNOLOGIES. DE NOMBREUSES TECHNIQUES ONT ÉTÉ DÉCRITES MAIS SONT COÛTEUSES ET À FAIBLE RENDEMENT. LA MÉTHODE QUE NOUS PROPOSONS REPOSE SUR UNE VERSION AMÉLIORÉE DE LA FONCTIONNALISATION CHIMIQUE PAR UN SEL DE DIAZONIUM. EN EFFET, CETTE RÉACTION EST SÉLECTIVE POUR LES NANOTUBES MÉTALLIQUES MAIS PAS SUFFISAMMENT POUR DES APPLICATIONS INDUSTRIELLES. POUR AMÉLIORER CETTE SÉLECTIVITÉ, NOUS EN AVONS ÉTUDIÉ LE MÉCANISME ET PARTICULIÈREMENT L'ÉTAPE QUI GOUVERNE LA SÉLECTIVITÉ. CE CHAPITRE TRAITE DONC DE L'ÉTUDE MÉCANISTIQUE DU COUPLAGE ENTRE LES DIAZONIUMS ET LES NANOTUBES DE CARBONE, LE CHAPITRE SUIVANT DÉCRIRA LA RÉACTION OPTIMISÉE QUE NOUS AVONS DÉVELOPPÉE.

La sélectivité du couplage entre des nanotubes de carbone monoparois (SWNT) et des diazoniums a très tôt intéressé la communauté scientifique. Le frein majeur à l'utilisation des technologies à base de nanotubes de carbone (NT) est l'hétérogénéité de leurs propriétés. En effet, lors de leur synthèse, les nanotubes sont obtenus en mélange de semiconducteurs et de métalliques en proportions respectives deux tiers et un tiers. La communauté scientifique s'est donc très tôt intéressée aux techniques de séparation. L'une de ces techniques qui semble être la plus simple et applicable à grande échelle est la fonctionnalisation chimique des nanotubes par un sel de diazoniums. En effet, cette réaction est sélective envers les nanotubes métalliques mais pas suffisamment pour des applications industrielles. La compréhension du mécanisme et des causes de cette sélection électronique est donc devenu un enjeu majeur pour pouvoir améliorer cette sélectivité.

Ce chapitre traite donc de l'étude mécanistique du couplage d'un diazonium sur un nanotube de carbone que nous avons réalisée. Dans un premier temps, nous ferons un rappel des études faites précédemment dans la littérature sur cette réaction. Puis, nous montrerons que cette réaction passe par un mécanisme radicalaire en chaîne à l'aide d'une étude cinétique complète et d'une détection directe ou indirecte des intermédiaires radicalaires. Nous nous intéressons dans une dernière partie aux effets structuraux et électroniques des nanotubes sur la réaction et plus particulièrement sur l'origine de la sélectivité selon le type électronique. Il est à noter qu'avant le début de cette thèse, il n'y avait pas de compréhension claire du mécanisme de couplage NT-diazonium.

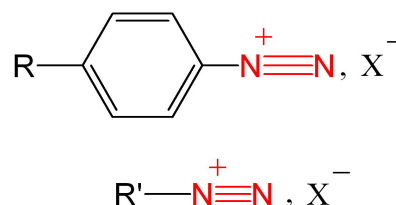
2.1 Etat de l'art de la réaction diazonium-nanotube de carbone

2.1.1 La chimie des diazoniums

En chimie organique, les diazoniums sont des composés aryles ou alkyles possédant un groupement $-N_2^+$ (figure 2.1). Ces composés sont connus pour être très réactifs et assez peu stables. En effet, ils se dégradent en solution à température ambiante et doivent être synthétisés à basse température. La stabilisation de ces composés par la formation de sels de diazoniums a permis la commercialisation de certains composés. Dans notre étude de la réaction entre les nanotubes de carbone monoparois et des diazoniums, nous n'avons utilisé que des aryldiazoniums fonctionnalisés en position para. Ce groupement nous permettra par la suite de modifier la réactivité de l'aryldiazonium.

Figure 2.1

Formule chimique développée d'un sel d'aryldiazonium substitué en *para* et d'un sel d'alkyldiazonium.



Depuis le début de l'utilisation intensive des aryldiazoniums en synthèse organique, leurs réactions ont révélé des curiosités mécanistiques. En effet, du fait de leur forte réac-

tivité, les aryldiazoniums offrent un panel important de réactions [110] que l'on peut classer en deux catégories : le couplage diazoïque et les réactions de dédiazotation.

Le couplage diazoïque fut très utilisé dans la synthèse des colorants organiques dès le XIX^e siècle. Le mécanisme de cette réaction consiste en l'attaque d'un nucléophile sur la fonction diazonium. Dans le cas de la synthèse de colorants (Fig 2.2), le nucléophile est aromatique et le nouveau composé ainsi formé possède une délocalisation d'électrons plus importante du fait de la conjugaison des deux cycles aromatiques via la fonction diazoïque. Cette délocalisation induit alors une absorption de la lumière dans le visible qui donne à la molécule sa propriété de colorant.

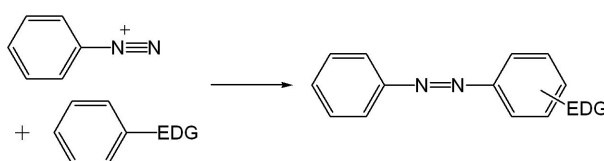


Figure 2.2

Réaction typique de formation d'un colorant diazoïque : un composé aromatique substitué par un groupe électrodonneur attaque le diazonium pour former un composé azoïque coloré.

Les réactions de dédiazotation, quant à elles, consistent en la perte du groupement diazonium. En général, ces réactions sont exothermiques et fortement favorisées thermodynamiquement par le dégagement de diazote. Il existe deux mécanismes possibles pour cette réaction (Fig 2.3) : soit une rupture hétérolytique avec formation d'un carbocation, soit une rupture homolytique avec formation d'un arylradical.

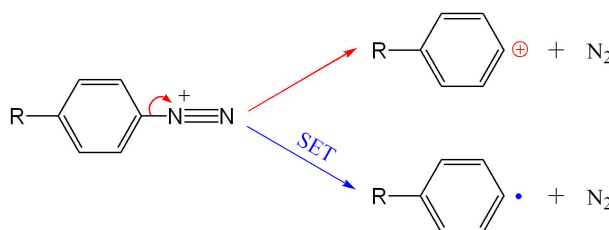


Figure 2.3

Mécanismes possibles de dédiazotation d'un aryldiazonium : Rupture hétérolytique (en haut) de la liaison $C_{ar}-N$ avec formation d'un aryl cation et rupture homolytique (en bas) assistée par un transfert à un électron (SET) avec formation d'un arylradical. Dans les deux cas, la réaction est favorisée par le dégagement de diazote.

Il est à noter qu'il est très difficile de différencier les deux mécanismes de dédiazotation à cause de la forte exothermie de la réaction. La principale différence entre ces deux mécanismes est un transfert d'électron dans le cas de la rupture homolytique. Les deux mécanismes sont souvent simultanés [111] et donnent des produits différents. On peut étudier l'un ou l'autre en favorisant soit la rupture homolytique soit la rupture hétérolytique. Dans la littérature, il a très vite été supposé que le couplage entre le nanotube et le diazonium est radicalaire. Donc, par la suite, nous allons plutôt détailler les méthodes

permettant de créer des radicaux à partir de diazoniums.

La méthode la plus directe pour former des radicaux à partir d'un sel de diazonium en solution est l'électrochimie. En effet, un diazonium peut capter un électron à la surface d'une électrode pour former un diazényl radical (Fig 2.4 A) qui en éliminant une molécule de diazote donne un aryl radical (Fig 2.4 B).

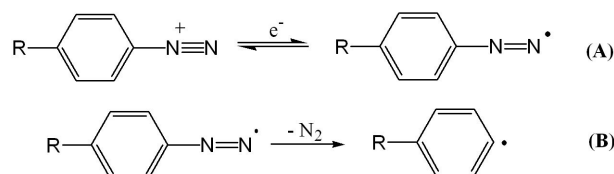


Figure 2.4

Mécanisme de dédiazotation homolytique induit par électrochimie : le diazonium capte un électron pour former un diazényl radical qui se décompose ensuite en aryl radical avec dégagement de diazote.

Certains auteurs [112] ont même défini les potentiels de réduction de diazoniums dans certains solvants par polarographie (voltampérométrie avec électrode à gouttes tombantes de mercure). De plus, ces mêmes auteurs ont montré une corrélation de Hammett de pente 0,22 entre ces potentiels et l'effet électronique d'un groupement positionné en *para*. La réduction du diazonium semble donc être favorisée par la présence de groupements électro-attracteurs. Cela peut s'expliquer par le fait qu'un groupement attracteur stabilise le diazényl radical alors qu'un groupement donneur aura tendance à stabiliser le diazonium de départ et ainsi à défavoriser sa réduction. Suehiro *et al.* [113] ont quant à eux montré qu'il est possible de capturer le diazényl radical et ont mesuré une vitesse minimale de $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour la décomposition du diazényl radical en aryl radical (Fig 2.4 B).

Une autre méthode pour former des aryl radicaux est la décomposition photochimique. Il a été montré [114] que le processus de rupture homolytique est induit par le contre-ion de l'aryldiazonium. En effet, le complexe de transfert de charge formé entre le contre-ion électro-donneur et l'ion aryldiazonium est photoexcité ce qui induit un transfert électronique (Fig 2.5).

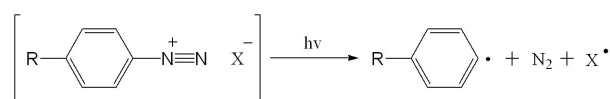


Figure 2.5

Mécanisme de dédiazotation homolytique induit par la lumière : le complexe de transfert de charge entre l'ion aryldiazonium et le contre ion X^- (tel que Cl^-) est photoexcité, il y a alors un transfert d'électron de l'anion vers l'aryldiazonium.

Ce transfert électronique photoinduit vers le diazonium a également été décrit avec des composés aromatiques comme le pyrène [115]. Les vitesses de ce transfert d'électron ont été étudiées pour différents diazoniums substitués en *para* et ont montré à l'aide d'une

corrélation de Hammett de pente égale à 0,38 que ce transfert photoinduit est favorisé par des groupements électro-attracteurs.

La méthode la plus répandue pour provoquer des dédiazotations homolytiques est l'utilisation d'agents réducteurs tels que les cations métalliques. La réaction de Sandmeyer [116] qui utilise des sels de cuivre (I) a été la première méthode décrite. D'autres cations ont par la suite montré leur capacité à effectuer des dédiazotations homolytiques tels que Sn(II) [117], Cr(III) [118], Ti(III) [119], V(II) [118], Fe(II) [120] et Fe(CN)_6^{4-} [121]. Certains auteurs [122] ont montré que le rendement de la dédiazotation augmente avec le pouvoir réducteur du cation métallique. Dans le cas des plus réducteurs, le mécanisme consiste en un transfert électronique de la sphère de coordination externe du cation vers le diazonium pour former un diazényl radical qui se décompose en aryl radical.

En conclusion, nous venons de voir qu'il existe plusieurs méthodes décrites dans la littérature pouvant favoriser la rupture homolytique de la liaison C-N d'un diazonium. Par la suite nous verrons qu'il est également possible que les nanotubes de carbone du fait de leurs propriétés électroniques induisent la formation de radicaux à partir d'un sel de diazonium.

2.1.2 Réaction entre les nanotubes de carbone et les aryldiazoniums

Il y a dans la littérature trois grandes questions ouvertes autour de la réaction entre un nanotube de carbone monoparoie (SWNT) et un aryldiazonium. Tout d'abord, quel est le mécanisme et quels en sont les intermédiaires ? Puis, qu'est-ce qui explique que la réaction soit sélective envers les nanotubes de carbone métalliques ? Enfin, y a-t-il une sélectivité en diamètre ? Toutes ces questions ont été abordées dans la littérature mais peu d'évidences mécanistiques expérimentales ont été apportées.

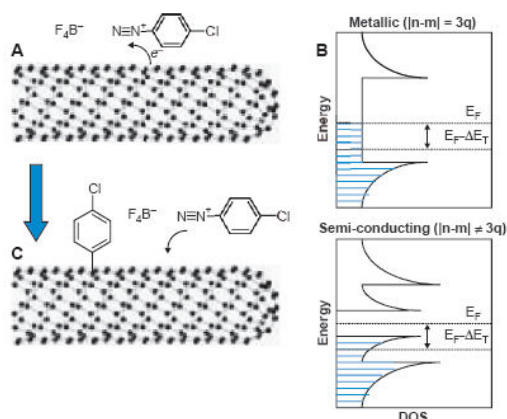
2.1.2.1 Mécanisme radicalaire postulé

Le couplage entre des SWNT et des aryldiazoniums a été pour la première fois décrit dans la littérature en 2001 [123] dans le cas de la réaction assistée par électrochimie et en 2003 [48] dans le cas d'une réaction spontanée. Dans le cas de l'électrochimie, l'équipe de Pinson [124] a montré à l'aide de voltamétrie cyclique que la fonctionnalisation de surfaces en carbone passe par un intermédiaire arylradical obtenu par une réduction à un électron d'un aryldiazonium. Les auteurs ont même tabulés les potentiels redox des aryldiazoniums dans différents solvants. Dans le cas de la réaction spontanée, la présence d'espèces radicalaires n'a jamais été mise en évidence mais quelques équipes ont étudié cette réaction et ont proposé plusieurs hypothèses.

Tout d'abord, Strano *et al.* [48], dans une étude par spectroscopie d'absorption, ont remarqué que la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par des sels de diazoniums hydrosolubles est sélective pour les nanotubes de carbone métalliques. Pour expliquer ce phénomène, ils ont avancé l'hypothèse d'un transfert à un seul électron entre le nanotube et le diazonium (Fig 2.6 A). En effet, les nanotubes métalliques possèdent des électrons dans des niveaux de plus haute énergie que les semiconducteurs (Fig 2.6 B) et

Figure 2.6

a,c) Illustration du mécanisme du couplage NT-diazonium envisagé par Strano *et al* : Transfert électronique du nanotube vers le diazonium suivi du couplage de l'arylradical sur le nanotube. b) structure de bande de nanotube de carbone métallique et semiconducteur (issu de [48]).



sont plus aptes à effectuer ce transfert électronique. En supposant que le transfert d'électron soit couplé à la formation de la liaison covalente entre le NT et l'aryldiazonium, on peut comprendre que les NT métalliques soient fonctionnalisés plus rapidement que les semiconducteurs.

Ensuite, en accord avec la sélectivité observée de la réaction, Tour *et al.* [5] ont proposé deux mécanismes radicalaires (Fig 2.7) plus détaillés en tentant d'identifier les différents intermédiaires.

Le premier mécanisme reprend les idées développées par l'équipe de Strano. En effet, le mécanisme commence par un transfert à un électron du nanotube vers l'aryldiazonium pour former l'arylradical ainsi qu'un nanotube radical cation puis se poursuit par un couplage entre ces deux radicaux. Ils imaginent ensuite l'attaque d'un nucléophile issu de la

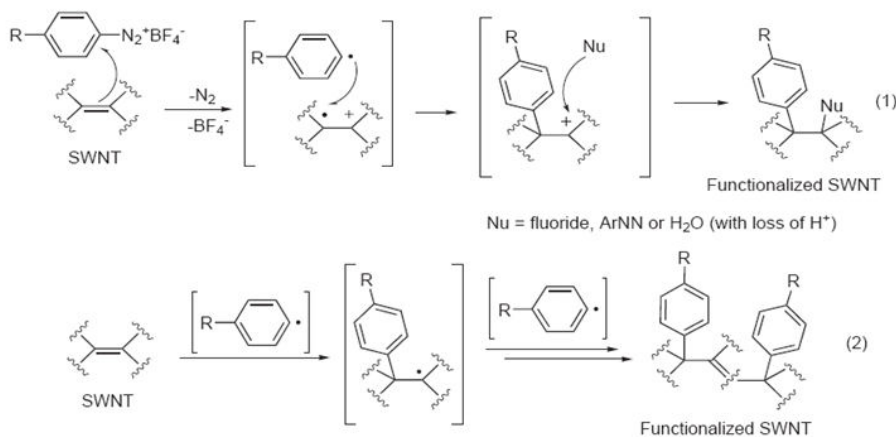


Figure 2.7

Mécanismes de la réaction NT-diazonium proposés par Tour *et al* (issu de [5]) : 1) l'arylradical est formé via un transfert électronique 2) L'arylradical existe déjà dans la solution et vient s'additionner sur le nanotube pour former un arylNT radical qui se couple ensuite avec un autre arylradical.

solution (F^- , H_2O , etc.) sur le nanotube cation. Mais, leurs analyses XPS des NT fonctionnalisés n'ont pu déceler les traces de ce nucléophile. Ils en ont donc conclu que soit le nanotube cation n'existe pas, soit la charge positive est tellement délocalisée qu'elle est peu réactive.

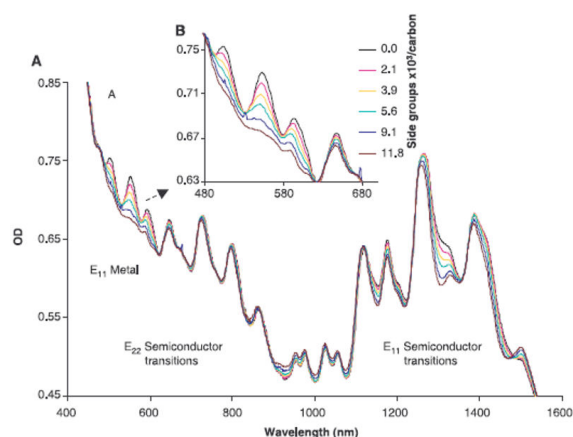
Le second mécanisme développe une nouvelle idée : l'existence d'arylradicaux en solution. Un de ces arylradicaux vient s'additionner sur le nanotube pour créer un arylnanotube radical (arylNT \cdot) stabilisé par mésomérie. Cet arylNT \cdot peut ensuite se coupler avec un autre arylradical ou se délocaliser et trouver un second radical sur le même nanotube pour reformer une liaison π . Notons que les deux mécanismes proposés par l'équipe de Strano n'envisagent l'arylradical et l'arylNT radical que comme des états de transitions instables.

En partant de cette hypothèse, quelques équipes se sont ensuite intéressées à mieux comprendre comment la réaction pouvait être sélective.

2.1.2.2 Sélectivité de la réaction

Figure 2.8

Illustration de la sélectivité de la réaction pour les NT métalliques tirée des travaux de Strano *et al.*[48] : **A)** Spectre d'absorption de NT suspendus dans l'eau par le dodécylsulfonate de sodium après ajout d'une quantité variable de tétrafluoroborate de 4-chlorobenzenediazonium exprimée en mol/1000 mol de carbone. **B)** Zoom de la partie des transitions E_{11} des nanotubes métalliques.

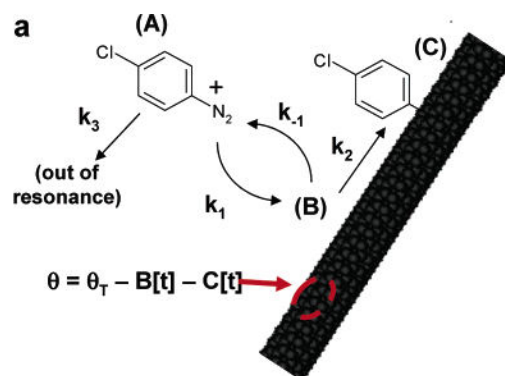


Strano *et al.* [48] ont été les premiers à observer, par spectroscopie UV-visible, la sélectivité de cette réaction envers les NT métalliques (Fig 2.1.2.2). Ils ont remarqué que des additions successives de solution de sel de diazonium à une solution de nanotubes provoquent une diminution préférentielle des bandes d'absorption correspondant aux transitions des NT métalliques alors que les transitions des semiconducteurs sont très peu affectées. De plus, ils observent que le couplage diazonium-NT est sélectif selon le diamètre du nanotube. En effet, le décalage des pics d'absorption vers les hautes énergies montre que les petits diamètres sont fonctionnalisés plus rapidement que les gros diamètres. Ce phénomène est également confirmé par les analyses Raman qui montrent une perturbation de la résonance des nanotubes de petits diamètres. Les auteurs ont donc supposé que la réaction dépend du rayon de courbure du nanotube. En effet, on peut supposer qu'une liaison π contrainte sera plus apte à réagir avec un diazonium.

D'autres auteurs ont par la suite essayé de mieux comprendre le mécanisme de cette sélectivité. Usrey *et al* ont étudié le couplage du tétrafluoroborate de 4-chlorobenzenediazonium

Figure 2.9

Mécanisme en deux étapes postulé par Usrey *et al.* : la première consiste en l'adsorption du diazonium sur la surface du nanotube et la deuxième est la formation de la liaison covalente entre le nanotube et l'aryl.



sur des nanotubes monoparois suspendus dans une solution aqueuse de dodécylsulfate de sodium par spectroscopie Raman et photoluminescence [6]. Ils ont conclu que le mécanisme de la réaction se déroule en deux étapes (fig 2.9) : une première étape rapide non-covalente suivie d'une seconde étape covalente plus lente. Durant la première étape, selon les auteurs, le diazonium (A) est adsorbé sur le nanotube en un complexe (B) avec une sélectivité envers les métalliques. Ensuite a lieu le couplage covalent qui selon les auteurs ne doit pas être nécessairement une étape sélective.

En conclusion, nous venons de passer en revue les précédents travaux réalisés sur le mécanisme du couplage entre un diazonium et un nanotube. La plupart des articles suggèrent un mécanisme radicalaire sans toutefois le démontrer formellement. De plus, peu de travaux se sont penchés sur l'origine de la sélectivité de cette réaction pour les nanotubes métalliques. Or si l'on veut pouvoir améliorer cette sélectivité et surtout l'utiliser pour des séparations par voie chimique, nous devons comprendre le mécanisme de ce couplage sélectif et essayer d'apporter les clés permettant d'améliorer le processus de séparation.

2.2 Mécanisme radicalaire enfin démontré

Comme nous l'avons vu précédemment, la communauté scientifique a très vite supposé que la réaction d'un diazonium sur un nanotube de carbone passe par un mécanisme radicalaire par similitude avec l'électrochimie, mais personne n'a prouvé l'existence d'espèces radicalaires. Dans la partie suivante, nous allons montrer par plusieurs méthodes différentes la présence de ces espèces. Tout d'abord, nous verrons qu'à l'aide d'une simple analyse cinétique, nous avons pu montrer que la réaction passe par un mécanisme radicalaire en chaîne. Nous confirmerons ce résultat en montrant que la réaction est stoppée en présence d'inhibiteurs de radicaux. Enfin, nous verrons une détection directe de ces radicaux via la résonance de spin électronique.

2.2.1 Préparation et description du système d'étude

Dans cette partie, nous discuterons l'utilisation de la spectroscopie d'absorption comme moyen d'étude de la réaction ainsi que les approximations faites dans le cadre de l'étude

cinétique. De plus, nous caractériserons précisément notre système d'étude et la nature du couplage NT-diazonium à l'aide de diverses analyses : spectroscopie d'absorption, spectrométrie photoélectronique à rayon X (XPS) et Raman.

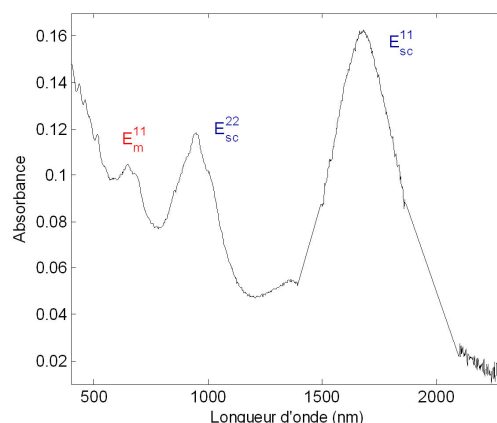
2.2.1.1 Préparation des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NT) utilisés dans cette étude ont été synthétisés par vaporisation d'une cible de graphite à l'aide d'un arc électrique et ont un diamètre compris entre 1.2 et 1.4 nm (Nanoledge France). Dans le matériau initial, les NT sont en mélange avec des particules de carbone amorphe et des restes de catalyseurs métalliques (<50% en NT). Ils sont donc purifiés par un traitement à l'acide nitrique suivi d'une chromatographie par exclusion de taille dont les protocoles sont détaillés dans la partie expérimentale. Pour cette étude, un surfactant neutre (poloxamer F127) a été choisi pour éviter les effets d'interactions électrostatiques avec les diazoniums contrairement aux surfactants chargés utilisés dans la plupart des études de la littérature [6, 125].

Grâce à ces deux étapes préliminaires, des nanotubes individuels sont obtenus à différentes concentrations comprises entre 10 et 70 mg/L avec une grande pureté comme en atteste la très bonne résolution des pics sur le spectre d'absorption (Fig 2.10).

Figure 2.10

Spectre d'absorption de nanotubes de carbone monoparois : suspendus dans une solution aqueuse de pluronic F127 à 2% en masse après purification. Les zones 1300-1500 nm et 1800-2100 nm ne sont pas mesurables à cause du pic d'absorption de l'eau



2.2.1.2 Technique d'analyse : la spectroscopie d'absorption

La spectroscopie d'absorption est une méthode de choix pour observer le couplage d'un diazonium sur un nanotube de carbone. Dans le principe, cette méthode permet d'observer les transitions électroniques entre les bandes de valence d'indice de bande n et de conduction d'indice de bande n ($v_n \rightarrow c_n$) des nanotubes de carbone. La fonctionnalisation des nanotubes provoquant la rupture des liaisons π et la formation de liaisons σ diminue le nombre de ces transitions et ainsi l'absorbance.

De plus, cette technique permet de différencier les transitions des métalliques et des semiconducteurs. Cette différence est d'autant plus importante dans le cas des nanotubes de carbone obtenus par arc électrique comparée à ceux obtenus par synthèse à haute pression de monoxyde de carbone (HiPco) qui ont été fréquemment utilisés par d'autres auteurs [6, 48]. En effet, le pic d'absorption de la transition $v_1 \rightarrow c_1$ (E_{11}^m) des nanotubes métalliques (640-690 nm) est très bien dissocié des pics d'absorption des transitions E_{22}^{sc}

(900-1000nm) et E_{33}^{sc} (550 nm et avant) des semiconducteurs. Néanmoins, l'observation du pic d'absorption de la transition E_{11}^{sc} des semiconducteurs est compliquée par la forte absorption de l'eau autour de 1300 nm et de 2000 nm.

Pour l'étude du couplage avec un diazonium, les transitions E_{11}^{sc} sont les plus révélatrices de la fonctionnalisation. Or la transition E_{22}^{sc} est beaucoup plus facile d'accès que E_{11}^{sc} .

Figure 2.11

Illustration des transitions optiques des nanotubes de carbone observée par spectroscopie UV-visible-proche IR sur le diagramme de bande : a) Transition E_m^{11} des nanotubes métalliques. b) Transition E_{sc}^{11} et E_{sc}^{22} des nanotubes semiconducteurs.

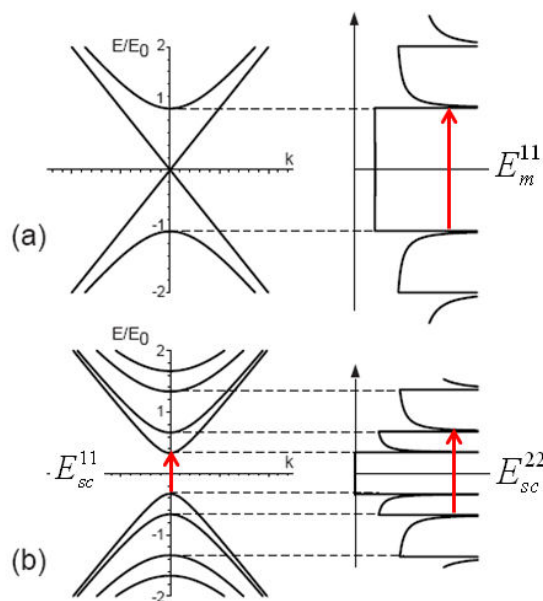
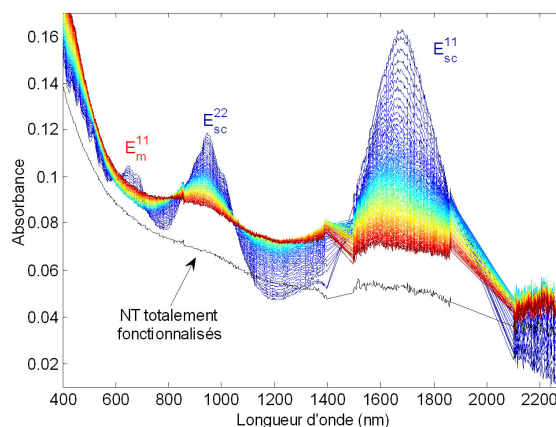


Figure 2.12

Spectres UV-visible-proche IR illustrant l'évolution des pics d'absorption des NT au cours de la réaction avec un diazonium : Les spectres en couleurs arc en ciel représentent l'absorbance d'une solution de NT (63 mg/L) suspendus en solution aqueuse avec du F127 (2% en masse) au cours de la réaction avec le BrBDT (5mM). Ces spectres sont enregistrés successivement (du bleu au rouge) avec des intervalles de 156 s pendant 250 min dans une cuve en quartz de 0.1 cm d'épaisseur. La courbe noire représente le spectre d'absorbance de NT totalement fonctionnalisés dont les sous-produits issus de réactions secondaires ont été éliminés par filtration.



Nous avons donc comparé l'évolution des pics d'absorption E_{sc}^{11} et E_m^{22} lors de la réaction de couplage à une concentration élevée en nanotubes de carbone (60 mg/L) pour permettre l'observation de la transition E_{11}^{sc} . Pour étudier les cinétiques de réaction, des spectres successifs (Fig 2.12) du milieu réactionnel sont enregistrés tout au long de la réaction de couplage à des intervalles réguliers.

La hauteur des pics d'absorption en nanotubes au cours de la réaction est déterminée après soustraction d'une ligne de base correspondant à la réaction totale. Cette ligne de base, où seul reste le fond continu dû à l'absorption plasmonique est obtenue en éliminant les sous-produits issus de réactions secondaires du diazonium par filtration. De plus, nous déterminerons les hauteurs des pics d'absorption par triangulation (Fig 2.13 à gauche).

En effet, au cours de la réaction, le fond d'absorption évolue et la détermination des hauteurs des pic d'absorption est rendue difficile. Nous calculons alors cette hauteur entre le maximum du pic (à 940 nm pour les sc-NT et à 688 nm pour les m-NT) et une tangente tracée entre les minima adjacents de ce pic d'absorption.

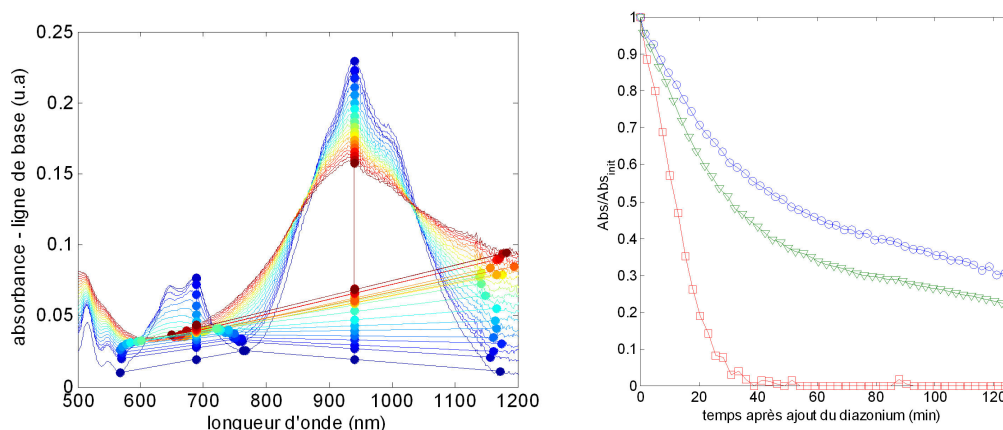


Figure 2.13

Méthode de triangulation utilisée dans la détermination du pic d'absorption des nanotubes de carbone (à gauche) et cinétiques de décroissance de l'absorbance des nanotubes au cours de la réaction (à droite) : Les spectres (à gauche) sont obtenus après soustraction du fond continu (courbe noire sur Fig 2.12) aux spectres d'absorption enregistrés pendant la réaction (Fig 2.12). Une tangente est ensuite calculée entre les deux minima qui entourent le pic d'absorption sur le spectre après soustraction. La hauteur du pic d'absorption est alors mesurée entre le maximum du pic et la tangente pour la même longueur d'onde. Les cinétiques (à droite) des transitions optiques des NT sont représentées avec la E_{11}^{sc} (triangle), la E_{22}^m (rond) et la E_{22}^{sc} (carré).

La figure 2.13 (à droite) montre que les cinétiques des pics d'absorption E_{11}^{sc} et E_{22}^{sc} évoluent de la même manière au cours de la réaction. En effet la perte d'absorption ne diffère que de 10 à 25% entre les deux transitions. Le fait que les pics d'absorption de ces deux transitions décroissent de manière concertée semble indiquer que l'addition de défauts dans la structure électronique des nanotubes de carbone est bien due à la pyramidalisation des carbones sp^2 par la formation d'une liaison covalente. Au contraire, les décroissances successives des pics E_{11}^{sc} et E_{22}^{sc} ont été rapportées dans la littérature dans des cas d'oxydation [126] ou de réduction [127] de nanotubes de carbone c'est-à-dire dans des cas de simples transferts d'électrons.

Dans le reste de l'étude cinétique, nous supposons que les hauteurs des pics d'absorption E_{11}^m des nanotubes métalliques (m-NT) et E_{22}^{sc} des semiconducteurs (sc-NT) sont

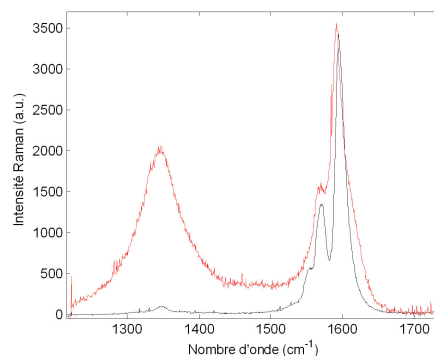
respectivement proportionnelles aux concentrations des m-NT et sc-NT selon la loi de Beer-Lambert. Plus précisément, les nanotubes sont considérés dans cette étude comme une chaîne de « colorants ». Chaque « colorant » correspond à une section de nanotube capable d'absorber la lumière indépendamment des autres. Lorsqu'un de ces « colorants » est fonctionnalisé par le diazonium, il cesse d'absorber la lumière pendant que les autres continuent à contribuer au spectre d'absorption des nanotubes. Les récents articles de Cognet *et al* nous confortent dans cette hypothèse. En effet, les auteurs ont réussi à déterminer la taille de ces sections de nanotubes en mesurant l'extinction de luminescence des nanotubes due au couplage avec des diazoniums [128] et en mesurant l'absorption transversale de NT [129]. La longueur de ces sections est environ égale à la taille d'un exciton sur le nanotube qu'ils ont évaluée à 2 nm c'est-à-dire 150 atomes de carbone. Un exciton est une paire électron-trou liée par des forces de Coulomb. Dans la suite de cet exposé, lorsque nous évoquerons la concentration en nanotubes de carbone nous parlerons en fait de la concentration en colorants qui absorbent encore la lumière.

2.2.1.3 Vérification de la nature covalente de la liaison

Nous avons vérifié que la totalité de la perte d'absorption est bien due à un couplage covalent entre le diazonium et le nanotube et non à des effets de transfert de charge ou de complexation. Pour cela, nous avons analysé les nanotubes complètement fonctionnalisés par spectroscopie Raman puis nous avons déterminé le rendement maximum de fonctionnalisation par analyse XPS.

Figure 2.14

Spectroscopie Raman de nanotubes de carbone avant et après fonctionnalisation : les nanotubes fonctionnalisés sont obtenus par réaction du BrBDT (39 mM) sur des NT (30 mg/L) suspendus en solution aqueuse de F127 à 2% en masse au bout d'un jour avec disparition des transitions E_{11}^m et E_{22}^{sc} .



La figure 2.14 montre les spectres Raman avant et après fonctionnalisation. La très forte augmentation de la bande D démontre la présence de nombreux défauts sp^3 sur le nanotube (1300 cm^{-1}) et confirme que le couplage est bien covalent.

Des analyses XPS ont été également réalisées sur ces deux mêmes échantillons. En utilisant les ratios atomiques (Tableau 2.1), nous avons déterminé que le taux de greffage maximum est de 5,4% d'atomes de carbone des NT fonctionnalisés. Par ailleurs, ces analyses ont montré que les nanotubes de carbone utilisés dans cette étude ne présente plus d'atomes de Fer après purification. De plus, le rendement relativement faible de greffage et la forte bande D semblent indiquer que les diazoniums sont principalement sur le nanotube et qu'ils n'ont pas polymérisé sur eux-mêmes comme classiquement observé en l'électrochimie [130] et dans le cas de réactions catalysées [131].

Ratio atomique XPS (%)	NT brut	NT/BrBDT fonctionnalisés	
C1s	100	100	133
O1s	16	12	16
Br3p	0.0	4.0	5.3
Br3d	0.0	4.2	5.5
$6 \times \text{Br}$	0.0	25	33
$C_{\text{total}} - C_{\text{aryl}} = C_{\text{NT}}$	100	75	100

TABLE 2.1

Résultats d'analyse XPS de nanotubes de carbone avant et après fonctionnalisation : les nanotubes fonctionnalisés sont obtenus en filtrant une solution aqueuse de F127 à 2% en masse, de BrBDT (39 mM) et de NT (30 mg/L) suspendus après un jour de réaction avec disparition complète des transitions E_{11}^m et E_{22}^{sc} . Le ratio de carbone issu de la fonctionnalisation par le bromophényle peut être estimé ($C_{\text{aryl}} = 6 \times \text{Br}$) et par renormalisation, nous trouvons que le ratio d'oxygène est inchangé et que le rendement maximum de greffage est de 5.4%.

En conclusion, nous observons bien par spectroscopie d'absorption le couplage du diazonium sur le nanotube de carbone.

2.2.2 Analyse cinétique : détermination des ordres partiels de réaction

Dans cette étude, nous avons déterminé les ordres partiels de réaction du couplage diazonium-NT en suivant les cinétiques de réaction par spectroscopie d'absorption. Nous venons de décrire précisément notre système d'étude. Maintenant, nous allons montrer comment déterminer les ordres partiels de réaction. Puis, à partir des données expérimentales, nous montrerons que ces ordres de réaction impliquent que le mécanisme de la réaction passe par une réaction en chaîne.

2.2.2.1 Modèle cinétique

Nous avons étudié la cinétique de couplage entre les nanotubes de carbone et plusieurs diazoniums (structure en Fig 2.1, R = NO₂, Br, OMe, NEt₂). La figure 2.15 montre que la décroissance des pics d'absorption, c'est-à-dire la formation de nanotubes fonctionnalisés, suit une loi de puissance (Eq 2.1). Ce comportement est observé pour tous les diazoniums étudiés.

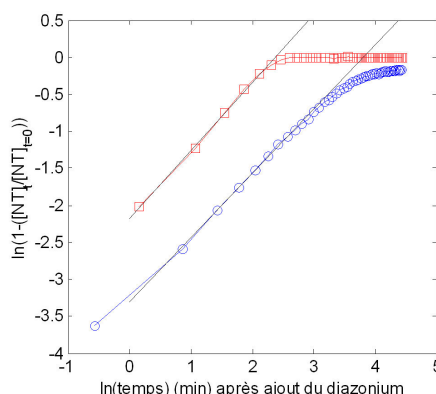
La concentration en NT suit donc la loi expérimentale suivante :

$$[NT_f] = [NT]_0 \beta t^\alpha \quad (2.1)$$

où $[NT_f]$ est la concentration en nanotubes de carbone fonctionnalisés, $[NT]_0$ est la concentration initiale en nanotubes, α et β sont des paramètres cinétiques expérimentaux. Les valeurs de α et β obtenues pour les différents diazoniums étudiés sont récapitu-

Figure 2.15

Cinétiques de formation des nanotubes fonctionnalisés en loi de puissance : le logarithme de la hauteur relative du pic d'absorption des m-NT à 688 nm (carré) et des sc-NT à 940 nm (rond), égale à la concentration en NT fonctionnalisés rapportée à la concentration initiale en NT, est tracé en fonction du temps de réaction. La première partie de la courbe est alors approchée par une équation linéaire du type $\ln([NT_f]/[NT]_0) = \alpha \ln(t) + \ln(\beta)$. Les courbes représentées ont été obtenues pour une concentration en NT de 24 mg/L et une concentration en BrBDT de 10 mM.



lés dans le tableau 2.2 sauf dans le cas du tétrafluoroborate de *p*-nitrobenzenediazonium (NO₂-BDT) où la réaction est trop rapide pour pouvoir déterminer ces paramètres.

R-BDT	$\alpha(m)$	$\alpha(sc)$
R = Br	0.92 ± 0.14 (9)	0.87 ± 0.15 (9)
R = MeO	0.48 ± 0.04 (6)	0.54 ± 0.09 (6)
R = Et ₂ N	0.53 ± 0.05 (2)	0.61 ± 0.02 (2)

TABLE 2.2

Exposant cinétique moyen α pour différents diazoniums : l'exposant α est défini par l'équation 2.1 et déterminé comme montré sur la figure 2.15. Les nombres entre parenthèses indiquent le nombre de courbes de mesures utilisées pour la moyenne.

Une méthode simple en cinétique chimique pour obtenir des informations sur le mécanisme est de déterminer les ordres partiels de réaction de chaque réactif. En effet, nous pouvons supposer que la vitesse globale de la réaction est de la forme la plus classique (Eq 2.2) :

$$V = k[BDT]^d[NT]^n \quad (2.2)$$

où [BDT] et [NT] sont les concentrations respectives en tétrafluoroborate de benzenediazonium (BDT) et en nanotubes de carbone, k est la constante de vitesse de réaction et d et n sont les ordres partiels de réaction. Cette hypothèse sera vérifiée ultérieurement.

Pour déterminer ces ordres partiels de réaction, il existe deux méthodes classiques :

- la méthode de Van'Hoff,
- la méthode des temps de demi-réaction.

La première méthode dite de Van't Hoff consiste à mesurer les vitesses initiales de réaction pour différentes concentrations initiales en réactifs (Fig 2.18). En effet, l'équation

2.2 sous forme logarithmique peut se simplifier aux premiers temps de la réaction en faisant l'approximation que les concentrations en réactifs restent égales aux concentrations initiales (Eq 2.3) :

$$\ln(V_i) = \ln(k) + d \ln([BDT]_0) + n \ln([NT]_0) \quad (2.3)$$

Ensuite, il suffit de tracer cette équation avec les données expérimentales à $[NT]_0$ fixe et à $[BDT]_0$ variable pour déterminer l'ordre partiel de réaction d du diazonium et inversement pour l'ordre de réaction n des NT.

Cependant, en général, il est difficile de déterminer la vitesse initiale de réaction (réaction trop rapide ou données expérimentales non linéaires), la méthode des temps de demi-réaction est alors préférée. Pour utiliser cette méthode, une relation entre le temps de demi-réaction et les ordres partiels de réaction doit être trouvée au préalable. Dans le cas qui nous intéresse, l'équation 2.1 déduite des données expérimentales est dérivée par rapport au temps pour obtenir une autre expression de la vitesse de réaction (Eq 2.4) :

$$V = \frac{d[NT]_f}{dt} = [NT]_0 \beta \alpha t^{(\alpha-1)} \quad (2.4)$$

Ensuite les équations 2.2 et 2.4 sont égalisées aux conditions du temps de demi-réaction : $t = t_{1/2}$ lorsque $[NT] = \frac{[NT]_0}{2}$, pour donner l'expression suivante (Eq 2.5) :

$$k \frac{[NT]_0^{(n-1)}}{2^n} [BDT]^d = \beta \alpha t_{1/2}^{(\alpha-1)} \quad (2.5)$$

Lorsque que l'on applique les conditions de demi-réaction à l'équation 2.1, on trouve une relation simple (Eq 2.6) entre les paramètres cinétiques α et β et le temps de demi-réaction :

$$\beta t_{1/2}^\alpha = \frac{1}{2} \quad (2.6)$$

L'équation 2.6 permet alors de simplifier l'équation 2.5 et ainsi d'obtenir la relation suivante (Eq 2.7) entre le temps de demi-réaction et les ordres partiels de réaction n et d :

$$-\ln(t_{1/2}) = d \ln([BDT]_0) + (n-1) \ln([NT]_0) - \ln(2^{n-1} \alpha k^{-1}) \quad (2.7)$$

Il est important de noter que dans cette équation la concentration en diazonium au cours du temps a été considérée comme invariante (le diazonium est introduit en excès). Expérimentalement, cette hypothèse a pu être vérifiée par deux méthodes différentes. La première a consisté à observer le pic d'absorption du diazonium (291 nm) à divers temps de réaction. Pour cela, 5 μ L de milieu réactionnel est dilué dans 1 mL de solution aqueuse de pluronic F127 à 2%. La seconde méthode consiste à faire réagir le diazonium libre en solution avec le 2-naphtol selon la réaction suivante (Fig 2.16).

En effet, le diazonium réagit rapidement avec le naphtol pour former un colorant avec un maximum d'absorption à 490 nm (dans le cas de BrBDT) détectable par spectroscopie d'absorption. Pour cela 10 μ L du milieu réactionnel prélevés sont dilués dans 710 μ L d'une solution aqueuse de 2-naphtol à 25 mM et de pluronic F127 à 2% en masse. Ensuite 280

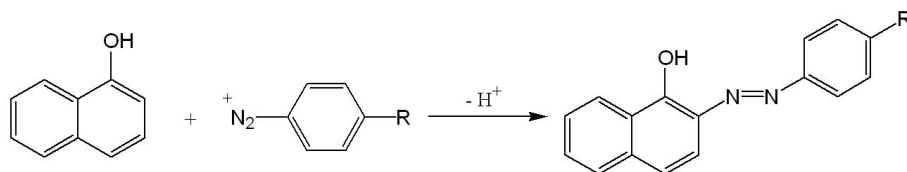


Figure 2.16

Equation bilan de la réaction d'un diazonium avec le naphthol : la copulation diazoïque entre un diazonium et le naphthol donne un produit coloré détectable par spectroscopie d'absorption.

μL d'éthanol sont ajoutés à ce mélange pour mieux solubiliser le colorant formé par la réaction.

La figure 2.17 montre que la concentration en BDT est constante, aux erreurs expérimentales près, sur des temps très longs de réaction.

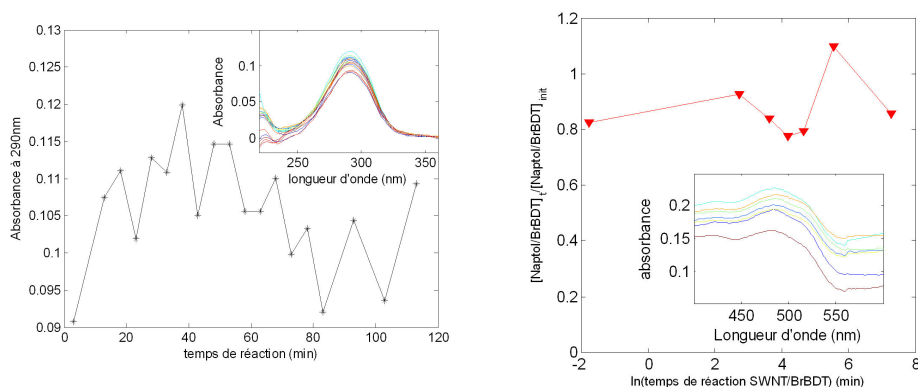


Figure 2.17

Détermination de la concentration en diazonium au cours de la réaction : mesure du pic d'absorption à 290 nm du diazonium au cours de la réaction (à gauche) et mesure du pic d'absorption à 490 nm du composé coloré formé par réaction entre le naphthol et le diazonium libre en solution à différents temps de réaction (à droite).

2.2.2.2 Résultats et discussions

Plusieurs suivis cinétiques de réaction ont été réalisés à différentes concentrations en diazonium (1, 2, 5 et 10 mM) et à différentes concentrations en nanotubes de carbone (5, 10, 17, 19, 22 et 63 mg/L) pour pouvoir déterminer les ordres partiels de réaction en chacun de ces réactifs.

Dans un premier temps, nous avons utilisé la méthode de Van't Hoff. Pour cela, nous avons approché les cinétiques de réaction au temps court par une équation linéaire (Fig 2.18).

La figure 2.18 montre la détermination de l'ordre partiel de réaction d du diazonium en utilisant l'équation 2.3. L'ordre partiel de réaction d du bromobenzenediazonium (Br-BDT) est égal à 0,6 que ce soit avec les NT métalliques (m-NT) ou avec les NT semiconducteurs (sc-NT). Cette valeur fractionnaire indique un mécanisme complexe de réaction en chaîne, les réactions en chaîne étant généralement radicalaires [132].

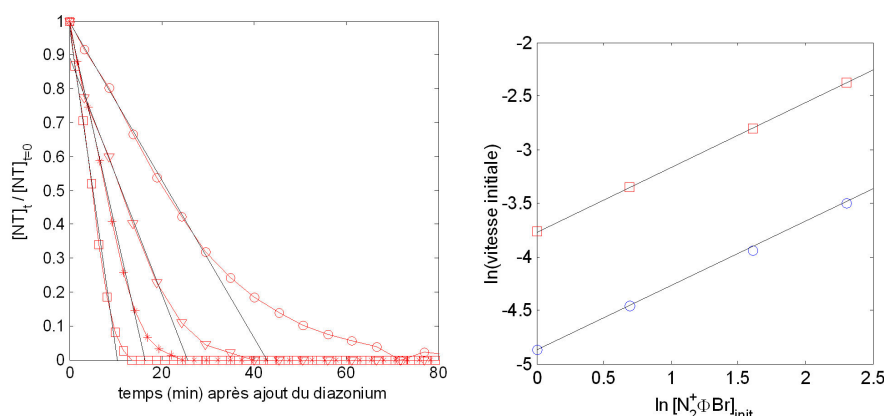


Figure 2.18

Détermination de l'ordre de réaction d d'un diazonium par la méthode de Van't Hoff : les cinétiques de réaction (à gauche) sont approchées par une droite dans les premiers temps de réaction et le coefficient directeur de cette droite correspond à la vitesse initiale de la réaction. Les concentrations en Br-BDT utilisées sont 1 mM (rond), 2 mM (triangle), 5 mM (étoile) et 10 mM (carré). Ensuite, la figure à droite représente le logarithme de la vitesse initiale de la réaction des m-NT (carré) et des sc-NT (rond) en fonction du logarithme de la concentration initiale en diazonium où le coefficient directeur de la droite obtenu correspond à l'ordre de réaction partiel pour le diazonium.

Malheureusement, cette même méthode n'a pu être appliquée pour obtenir l'ordre partiel de réaction n des nanotubes de carbone. En effet l'approximation de la concentration en nanotubes au temps court de la réaction n'est pas valable. Nous avons donc utilisé la méthode des temps de demi-réaction en appliquant la relation 2.7.

La figure 2.19 montre une très bonne corrélation entre nos données expérimentales et notre modèle. Cela confirme donc l'hypothèse faite sur la forme de la vitesse globale de réaction (Eq 2.2). A partir de ces courbes, nous avons pu cette fois déterminer les ordres partiels de réaction du diazonium et des nanotubes. Les résultats obtenus avec deux diazoniums différents Br-BDT et MeO-BDT sont récapitulés dans le tableau 2.3.

Pour les deux diazoniums et les deux types électroniques (m-NT et sc-NT), les deux ordres partiels de réactions d et n sont fractionnaires. Cela signifie que aussi bien le diazonium que les nanotubes de carbone sont impliqués dans un mécanisme de réaction en chaîne. Il est intéressant de remarquer qu'avec cette méthode l'ordre de réaction du

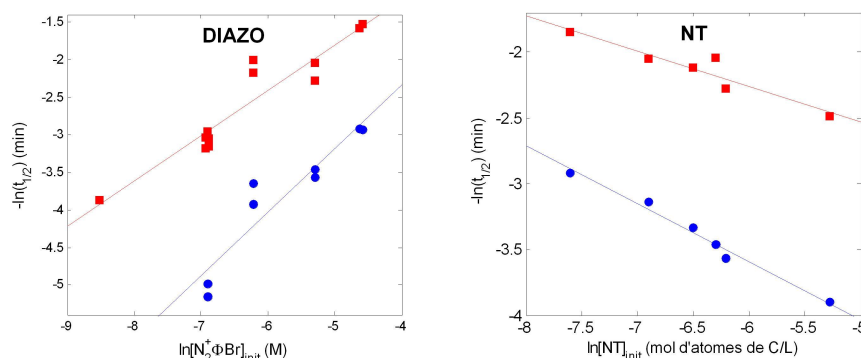


Figure 2.19

Détermination des ordres partiels de réaction d et n par la méthode des temps de demi-réaction : ordre partiel d du diazonium (à gauche) et ordre partiel n des nanotubes (à droite) déterminés sur les cinétiques de réaction des m-NT (carré) et des sc-NT (rond).

	BrBDT		MeOBDT	
	d	n	d	n
m-NT data	0.51 ± 0.05	0.68 ± 0.05	0.74 ± 0.05	0.53 ± 0.05
sc-NT data	0.63 ± 0.10	0.72 ± 0.05	0.81 ± 0.05	0.58 ± 0.05

TABLE 2.3

Les ordres partiels de réaction du diazonium (d) et des NT (n) déterminés pour le couplage de NT avec les diazoniums Br-BDT et MeO-BDT à 27 °C à partir des cinétiques de réaction des m-NT (688 nm) et des sc-NT (940 nm).

Le diazonium semble différent selon le type électronique alors que les ordres de réaction déterminés par la méthode des vitesses initiales étaient égaux. En effet, les vitesses initiales sont déterminées sur 10% de la réaction pour les sc-NT et sur 80% de la réaction pour les m-NT alors que dans le cas des temps de demi-réaction ils sont mesurés à 50% de réaction. Le résultat obtenu par la méthode des $t_{1/2}$ est donc le plus juste pour comparer la cinétique selon le type électronique. Ce résultat s'avère cohérent avec le fait que la réaction est sélective envers les m-NT et donc que les cinétiques de la réaction diffèrent selon le type électronique. En conclusion, cette analyse cinétique a permis de montrer que la réaction de couplage passe par un mécanisme en chaîne c'est-à-dire une succession de réactions élémentaires couplées. Les réactions en chaîne sont généralement radicalaires.

2.2.3 Caractère radicalaire du mécanisme

Nous venons de voir que le couplage diazonium-NT passe par un mécanisme complexe probablement radicalaire. Dans l'étude qui suit, nous montrons sans ambiguïté la présence d'espèces radicalaires lors de la réaction à l'aide de deux expériences indépendantes :

- l'effet d'un inhibiteur de radicaux sur la cinétique de réaction,
- la résonance de spin électronique (RSE).

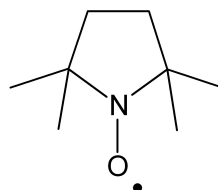
Puis nous tenterons d'identifier ces espèces radicalaires parmi les candidats possibles. Enfin, nous proposerons un mécanisme en accord avec toutes nos observations.

2.2.3.1 Inhibition de la réaction radicalaire

Pour savoir si le mécanisme est radicalaire, nous avons étudié l'effet sur les cinétiques de réaction d'un capteur de radicaux le 2,2,6,6 tétraméthyl-piperidiny-1-oxy (TEMPO), un nitroxyde stable (Fig 2.20) en solution aqueuse.

Figure 2.20

Formule développée du 2,2,6,6 tétraméthyl-piperidiny-1-oxy (TEMPO) : un inhibiteur de radicaux relativement stable en solution aqueuse



Le TEMPO est connu [133] pour capturer les radicaux en solution avec une vitesse d'environ $4.8 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. Nous avons ensuite étudié les cinétiques de réaction en présence d'un excès de TEMPO.

La figure 2.21 montre les cinétiques de réaction en présence et en absence de TEMPO. Il apparaît clairement que la réaction est inhibée en présence du capteur de radicaux et donc que le mécanisme est radicalaire. De plus, il est intéressant de noter que cette inhibition se fait presque immédiatement.

Avec cette observation, revenons aux deux mécanismes proposés par Tour *et al* (Fig 2.7). Comme noté en 2.1.2, les deux mécanismes proposés impliquent un arylradical considéré comme état de transition de la réaction. Au contraire, notre expérience montre que l'arylradical est un intermédiaire de réaction isolable avec une durée de vie suffisamment importante en solution aqueuse pour être capturé par le TEMPO. Cela ne peut donc pas être un état de transition mais plutôt un intermédiaire radicalaire dans une réaction en chaîne.

2.2.3.2 Résonance de spin électronique

La résonance de spin électronique (RSE) appelée aussi résonance paramagnétique électronique est une méthode de spectroscopie sous champ magnétique. Grâce à sa spécificité et sa grande sensibilité, elle permet une détection directe d'espèces magnétiques

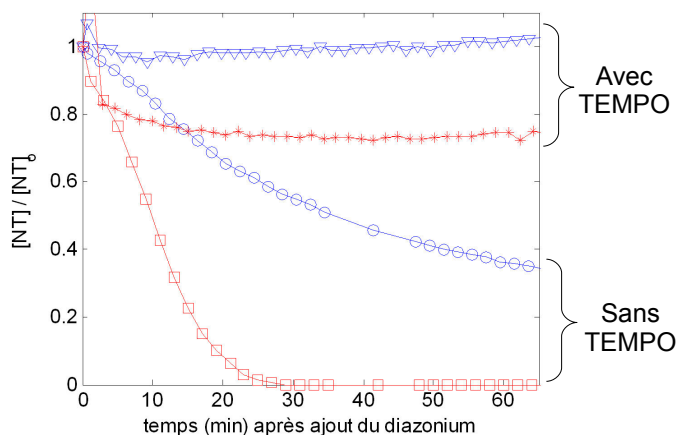


Figure 2.21

Effet d'un inhibiteur de radicaux (TEMPO) sur les cinétiques de réaction des nanotubes : les cinétiques de réaction sans inhibiteur des m-NT (carré) et des sc-NT (rond) ont été réalisées avec une concentration en NT de 24 mg/L et une concentration en BrBDT de 5 mM. Les cinétiques de réaction avec inhibiteur des m-NT (étoile) et des sc-NT (triangle) ont été réalisées dans les mêmes conditions avec en plus du TEMPO à 80 mM.

(radicaux, éléments de transition, défauts de structure, etc.) caractérisées par la présence d'électrons célibataires (non appariés) sur la couche électronique de valence.

Sous l'effet d'un premier champ magnétique, on provoque une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de spin, avec apparition d'un nouveau nombre quantique m_s . Puis, sous l'effet d'un deuxième champ magnétique oscillant de fréquence ν (champs hyperfréquence ou micro-onde) perpendiculaire au précédent mais d'amplitude moindre, un photon d'énergie $h\nu$ peut être absorbé si la séparation énergétique (ΔE) entre deux niveaux de nombre quantique m_s différent c'est-à-dire $\Delta E = g\mu_B H$ se trouve égale à l'énergie de ce photon. Lors de la mesure, on modifie H ce qui entraîne la variation de ΔE jusqu'à ce que la condition de résonance soit vérifiée :

$$h\nu = g\mu_B H \quad (2.8)$$

où g appelé le facteur g donne des informations sur la nature de l'espèce paramagnétique observée, μ_B est une constante appelée magnéton de Bohr, H est la valeur du champ magnétique à la condition de résonance, h est la constante de Planck et ν est la fréquence du champ micro-onde. Dans notre étude, les spectres d'absorption de RSE réalisés à basse température (200K) sont obtenus en variant H à fréquence ν fixe et c'est la dérivée première de l'absorbance qui est enregistrée pour maximiser la sensibilité du signal.

La figure 2.22 montre les spectres RSE obtenus pour trois échantillons différents : des nanotubes seuls, le diazonium Br-BDT et un mélange des deux premiers en solution

aqueuse de F127 à 2% pour un champs magnétique H compris entre 3280 à 3380 Gauss. Le spectre RSE des nanotubes de carbone ne montre aucun signal dans cette région. En ce qui concerne le diazonium seul, un très faible signal est observé et nous le discuterons ultérieurement. En effet, c'est dans le cas du mélange des deux réactifs qu'un signal RSE bien défini est observé. De plus, ce signal augmente au cours de la réaction et reste élevé pendant 48h après le début de la réaction. La valeur du facteur g égale à 2.003 pour ce signal est caractéristique des radicaux organiques. Il est également à noter que la faible valeur de la mi-largeur à mi-hauteur $\Delta H_{P-P} = 0.41\text{mT}$ indique que l'électron célibataire observé en RSE se trouve dans une structure électronique très délocalisée.

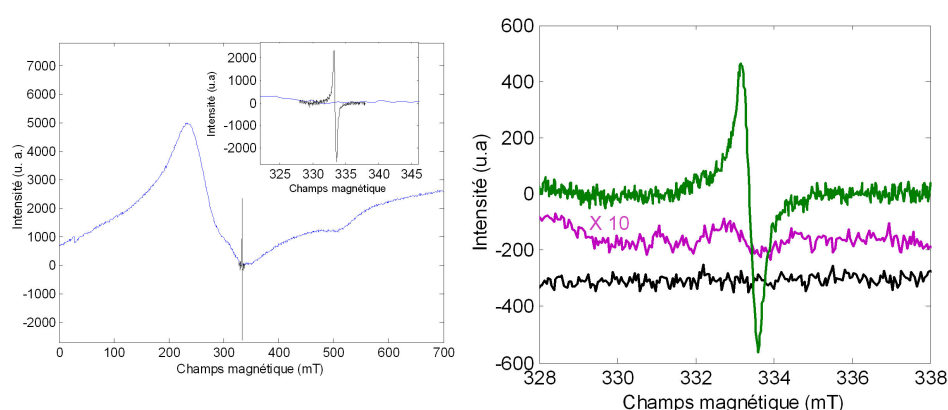


Figure 2.22

Mise en évidence d'espèces radicalaires lors de la réaction par résonance de spin électronique : spectre de RSE (à gauche) de nanotubes de carbone (31 mg/L) suspendus en solution aqueuse (F127 2%) entre 0 et 700 mT (bleu). Le spectre du mélange NT/Br-BDT est superposé pour comparaison (noir) sur la figure à grande échelle et sur le zoom (insert). Spectres RSE entre 328 et 338 mT (à droite) de NT seul à 31 mg/L (noir), de BrBDT à 100mM (violet) et d'un mélange NT 20 mg/L + BrBDT 10 mM au bout de 50 min de réaction (vert). Les spectres sont décalés pour plus de clarté.

Il existe plusieurs candidats pour expliquer ce signal :

- un arylradical formé à partir d'un diazonium par réduction à un électron
- un nanotube radical cation ($\text{NT}^{\cdot+}$) obtenu après réduction d'un diazonium en arylradical par un nanotube de carbone
- un aryl nanotube radical (arylNT^{\cdot}) obtenu après addition d'arylradical sur un nanotube de carbone.

L'électron célibataire de l'arylradical est issu de la rupture d'une liaison σ alors que celui de $\text{NT}^{\cdot+}$ et de arylNT^{\cdot} provient du clivage d'une liaison π . Seuls les radicaux formés sur les nanotubes de carbone sont donc dans une structure électronique délocalisée en cohérence avec le signal RSE observé. A contrario, le très faible signal observé dans le cas du diazonium seul présente un ΔH_{P-P} plus important ce qui est cohérent avec un arylradical.

Les concentrations en radicaux ont ensuite pu être déterminées à l'aide d'une calibration de l'aire du pic avec une solution de 4-carboxy-TEMPO, un radical hydrosoluble stable. La concentration maximale en nanotube radical est de 100 nM déterminée sur le dernier spectre de l'étude cinétique (Fig 2.23) alors que la concentration en arylradical pour un échantillon de diazonium seul dix fois plus concentré n'est que de 6 nM.

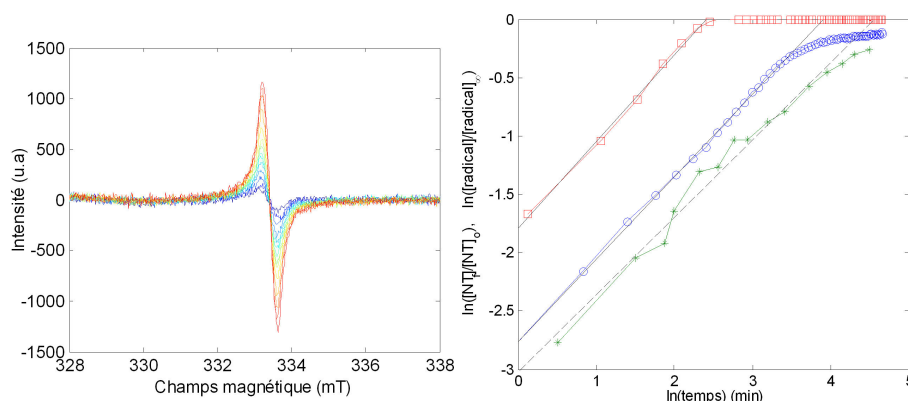


Figure 2.23

Spectres RSE illustrant l'évolution des radicaux au cours de la réaction (à gauche). Ces spectres sont enregistrés successivement du bleu au rouge à 200K. L'échantillon est réchauffé à température ambiante entre chaque spectre. **Comparaison des cinétiques de fonctionnalisation des nanotubes et de la cinétique de formation des radicaux (à droite).** les cinétiques de fonctionnalisation des m-NT (carré) et des sc-NT (rond) sont suivies par spectroscopie d'absorption et la cinétique de formation des radicaux (étoile) est suivie par résonance de spin électronique. Toutes ces cinétiques sont réalisées dans les mêmes conditions : concentration en NT de 20 mg/L et concentration en BrBDT de 10 mM.

La figure 2.23 à gauche montre l'évolution du signal RSE en fonction du temps de réaction. Pour ce faire, le milieu réactionnel a été réchauffé à température ambiante avant d'être de nouveau refroidi pour l'analyse RSE. On suppose que la réaction est stoppée à 200K. Seul le temps où le milieu réactionnel est à une température supérieure à 0°C est comptabilisé dans le temps de réaction. A partir de ces courbes, nous avons pu extraire la concentration en radicaux au cours du temps.

La figure 2.23 à droite compare les cinétiques de formation des nanotubes fonctionnalisés avec la cinétique d'apparition des radicaux pour les mêmes concentrations en réactif. Cette dernière suit la même loi de puissance (Eq 2.1) avec un $\alpha = 0.66$ ($R = 0.991$) à comparer avec $\alpha = 0.71$ pour les NT semiconducteurs et $\alpha = 0.74$ pour les NT métalliques. Ce résultat montre que l'apparition de radicaux est corrélée avec la fonctionnalisation des nanotubes. Les radicaux observés sont donc probablement les $arylNT^\cdot$. De plus, notons que la concentration en radicaux (100 nM) est très faible comparée à la concentration maximale en carbone fonctionnalisé. Cette dernière se calcule de la manière suivante :

$$[C]_f^{NT} = [C]_0^{NT} \times Rdt_f = 1,7 \times 5,5\% = 90 \mu\text{mol/L}$$

où $[C]_0^{NT}$ est la concentration molaire initiale en carbone de NT et Rdt_f est le rende-

ment en carbone fonctionnalisé pour une réaction totale (d'après les données XPS).

Or dans un mécanisme radicalaire en chaîne, la concentration en radicaux observée est faible et constante au cours de la réaction. En effet, les radicaux dans un mécanisme de ce type sont généralement consommés à la vitesse où ils sont formés du fait de leur grande réactivité. La faible concentration en radicaux observée pourrait correspondre à un intermédiaire radical de réaction en chaîne, mais cela n'est pas en cohérence avec une concentration croissante et persistante à long terme (>48h). Ces phénomènes peuvent facilement s'expliquer si l'on suppose que les radicaux sont stabilisés sur le NT, au point de sortir du cycle de réactions en chaîne. Ils deviennent alors des sous-produits de réaction.

Cette stabilisation du radical sur le nanotube peut s'expliquer de deux manières :

- la stabilité d'électrons célibataires dans la structure électronique des nanotubes,
- le piégeage d'électrons célibataires dans les défauts des nanotubes (polarons).

L'isolation de ces sous-produits montre l'existence de radicaux sur les nanotubes de carbone au cours de la réaction. De plus, la faible concentration de ces radicaux signifie qu'ils sont créés et consommés dans le mécanisme radicalaire en chaîne. En conclusion, nous venons clairement de mettre en évidence que la réaction de couplage NT-diazonium passe par un mécanisme radicalaire en chaîne à l'aide d'une étude cinétique et de la détection directe et indirecte de radicaux. Nous avons pu identifier deux espèces radicalaires mises en jeu lors de la réaction : l'arylradical et l'aryINT radical. Cela nous permet ainsi de proposer un schéma mécanistique pour la réaction de couplage entre un nanotube et un diazonium.

2.2.4 Mécanisme postulé de la réaction NT-diazonium

Un mécanisme radicalaire en chaîne se compose classiquement de trois phases :

- une étape d'initiation où les premiers radicaux, nécessaires pour amorcer la chaîne, sont formés,
- une étape de propagation durant laquelle les radicaux sont à la fois consommés et régénérés ce qui crée le phénomène de réaction en chaîne,
- une étape de terminaison où tous les radicaux ou presque sont éliminés.

Nous allons maintenant proposer un mécanisme tenant compte des observations expérimentales précédentes. Nous détaillerons les différentes réactions élémentaires intervenant dans chacune des étapes de ce mécanisme en justifiant expérimentalement celles qui peuvent l'être et en discutant celles qui sont supposées.

2.2.4.1 Initiation

Cette phase consiste à générer une faible quantité de radicaux en solution qui amorcent le cycle de réaction en chaîne. Les premiers radicaux qui peuvent être générés sont les arylradicaux. Il existe deux voies possibles (Fig 2.24) pour les former.

La première voie (Fig 2.24 A) est la réaction de Gombert-Bachmann [134]. Cette réaction a lieu particulièrement en solution aqueuse. Deux diazoniums réagissent avec un ion hydroxyde pour former un anhydride de diazonium après perte d'un ion H^+ . Cet anhydride se décompose spontanément en arylradical via une rupture homolytique. Ce phénomène

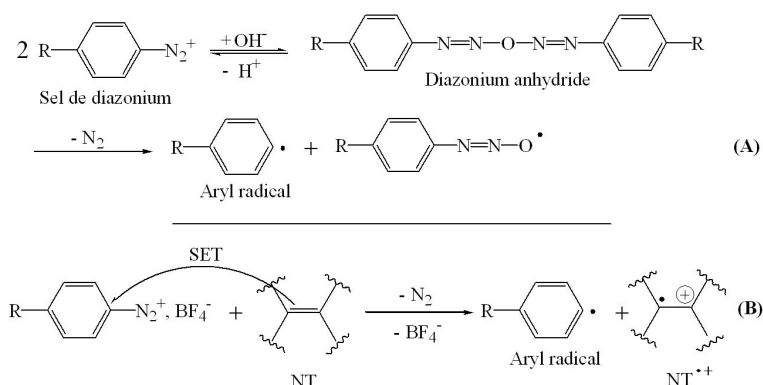


Figure 2.24

Réactions possibles pour la phase d'initiation : la réaction (A) découverte par Gombert et Bachmann consiste en la formation d'un anhydride de diazonium qui se décompose par rupture homolytique de la liaison N-O en arylradical. La réaction alternative (B) consiste en un transfert à un électron du nanotube vers le diazonium pour former l'arylradical.

semble cohérent avec la faible quantité de radicaux observée par RSE. Cette réaction est très dépendante du pH de la solution. En effet plusieurs équipes de recherche [5, 6, 134] ont observé qu'il n'y a pas de fonctionnalisation des nanotubes par le diazonium en milieu acide (pH = 2) alors que celle-ci est totale en milieu basique (pH = 10). Dans notre cas les réactions sont effectuées en milieu neutre (pH = 5 à 7). Nous avons aussi effectué cette réaction en milieu acide (pH = 3) et nous avons observé la fonctionnalisation très lente des nanotubes. Cela signifie donc que cette réaction n'est pas la seule à pouvoir créer des arylradicaux.

Il existe une deuxième voie (Fig 2.24 B) envisagée par Dyke *et al* [5] qui consiste en la réduction du diazonium en arylradical par un nanotube. En effet, il est connu que les nanotubes de carbone peuvent donner des électrons plus ou moins facilement [135]. Il est donc possible d'imaginer un transfert à un électron du nanotube vers le diazonium.

Nous pensons que la phase d'initiation est réalisée par deux réactions : une rupture homolytique d'anhydride de diazonium qui constitue la phase d'initiation la plus importante dans nos conditions de travail (pH = 7), et alternativement une réduction directe du diazonium par le nanotube.

2.2.4.2 Propagation

Durant la phase de propagation, l'arylradical formé précédemment est consommé et ensuite régénéré. Dans la première étape de propagation (Fig 2.25 C), nous supposons que l'arylradical vient s'additionner sur les nanotubes de carbone pour former un aryl-NT radical. Dans cette réaction, il est difficile de savoir si l'arylradical est plutôt nucléophile ou électrophile étant donné la polyvalence réactionnel du radical et du nanotube.

Lors de la seconde étape de propagation (Fig 2.25 D), nous pensons que l'aryl-NT

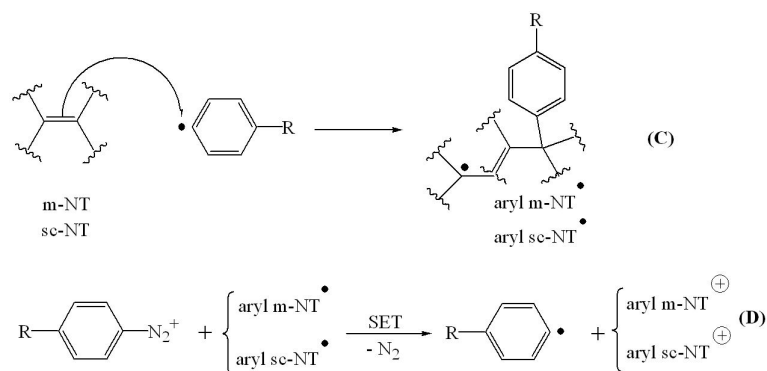


Figure 2.25

Proposition de réactions élémentaires pour la phase de propagation : la réaction (C) consiste en l'addition de l'arylradical sur le nanotube et forme un aryl-NT radical où le radical peut être délocalisé. La réaction (D) régénère l'arylradical à partir du diazonium par un transfert à un électron de l'aryl-NT radical.

radical régénère l'arylradical à partir du diazonium via un transfert à un électron. De plus, il semble que cette deuxième étape soit plus lente que la première puisque durant la réaction nous observons une concentration en aryl-NT radical croissante. En effet, un électron célibataire sera certainement mieux stabilisé dans la structure électronique délocalisée du nanotube que sur un composé aryle.

2.2.4.3 Terminaison

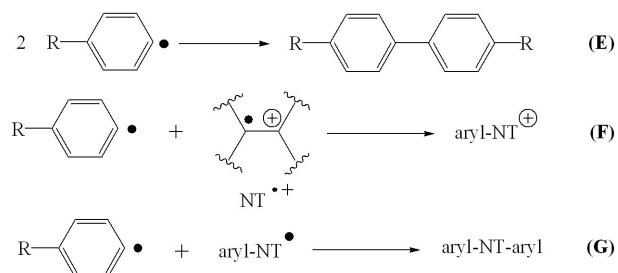


Figure 2.26

Possibles réactions pour la phase de terminaison : toutes les réactions de couplage entre les radicaux présents en solution.

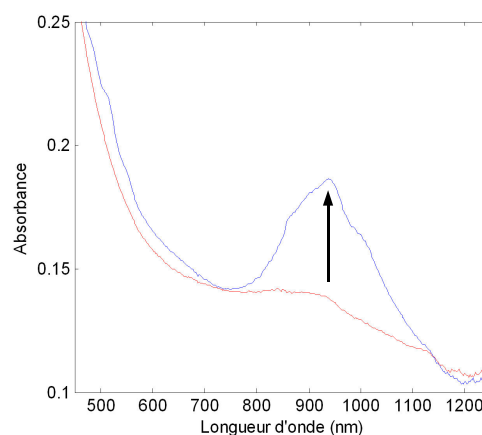
Cette dernière phase rassemble toutes les réactions possibles (2.26) permettant d'éliminer les radicaux en fin de réaction. Ces réactions sont très souvent des dimérisations ou des couplages de deux radicaux :

- entre deux arylradicaux (2.26 E),
- entre un arylradical et un aryl-NT radical cation (2.26 F),
- entre un arylradical et un aryl-NT radical (2.26 G).

Il est très difficile de conclure quant à la réaction la plus probable. Nous pouvons aussi envisager que deux électrons célibataires formés sur un nanotube se recombinent pour reformer une liaison π et ainsi retrouver l'aromaticité. Expérimentalement, nous avons observé un phénomène qui semblerait être en accord avec cette dernière hypothèse. En effet, si l'on laisse reposer pendant sept jours une solution de NT ayant réagi avec un diazonium ($\text{NO}_2\text{-BDT}$, dans ce cas la réaction est complète en 2 heures), on observe une réaugmentation du pic d'absorption des sc-NT par rapport au pic d'absorption en fin de réaction (Fig 2.27). Ce résultat est cohérent avec le fait que les radicaux stables que l'on détecte par RSE sont principalement sur les sc-NT. Dans la suite de l'exposé, d'autres éléments confirmant cette observation seront présentés.

Figure 2.27

Augmentation de l'absorbance des sc-NT après fonctionnalisation : en effet le spectre d'absorption enregistré au bout de sept jours (bleu) montre un regain d'absorbance par rapport au spectre d'absorption enregistré au bout de 80 min (rouge) de réaction entre des nanotubes (24 mg/L) et le NO_2BDT (500 μM).



Nous pouvons aussi nous interroger sur le devenir des arylINT cations. Certains auteurs [5] ont tenté d'y répondre en supposant une attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur cet arylINT cation. La renormalisation des ratios en carbone des NT fonctionnalisés des données XPS semble montrer que la proportion en oxygène n'est pas modifiée au cours de la réaction mais ceci ne peut exclure en rien une modification de cette quantité. En effet la quantité d'oxygène mesurées par XPS dans nos NT (1O pour 6C) semble beaucoup trop importante par rapport à la quantité de défauts détectés par spectroscopie Raman (Fig 2.14) et dans le spectre XPS du carbone (peu de C oxydés). Nous pensons plutôt que ces oxygènes excédentaires proviennent de molécules d'eau adsorbées sur ou dans les nanotubes. Les arylINT cations pourraient donc se coupler à des nucléophiles comme OH^- sans que nous soyons en mesure de le détecter. Par ailleurs, la charge positive pourrait migrer vers les défauts ou les extrémités des NT et provoquer des réarrangements comme les décarboxylations décrites par Bélanger *et al* [136].

Les expériences exposées dans la partie (2.2) suggèrent sans le démontrer totalement ce mécanisme. Les deux étapes de propagation supposées (2.25 C et D) seront appuyées par les résultats discutés ci-après concernant la sélectivité du couplage NT-diazonium. Des questions restent cependant en suspens comme le devenir des arylINT cations.

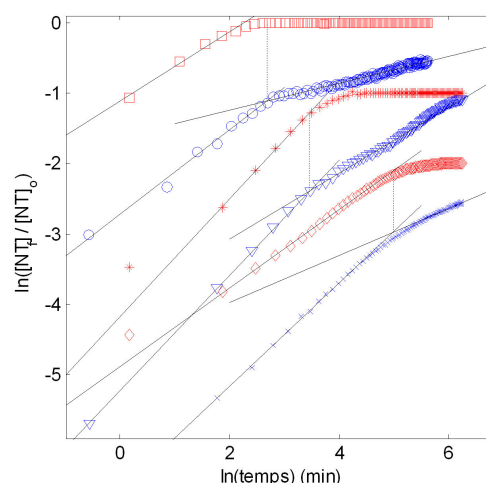
2.3 Effets structuraux et électroniques des nanotubes de carbone sur la réaction

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier l'effet des propriétés électroniques et structurales sur les cinétiques de réaction. En effet, nous savons que la réaction est sélective pour les NT métalliques (m-NT) mais nous n'en connaissons pas la raison. Dans une première partie nous verrons que les m-NT ont un effet catalytique sur la cinétique de couplage des sc-NT avec le diazonium, un effet inattendu jamais encore décrit dans la littérature. Ensuite, nous déterminerons la réaction élémentaire responsable de la sélectivité. Enfin, nous verrons que la réaction est également sélective selon le diamètre des nanotubes.

2.3.1 Effet catalytique des nanotubes métalliques

Figure 2.28

Mise en évidence d'un second mode cinétique pour différents diazoniums : logarithme de la concentration relative en NT fonctionnalisés en fonction du logarithme du temps. Les cinétiques de réaction des m-NT (carré) et des sc-NT (rond) pour le $\text{Et}_2\text{N-BDT}$ ont été réalisées avec une concentration en NT de 14 mg/L et une concentration en $\text{Et}_2\text{N-BDT}$ de 10mM. Les cinétiques de réaction des m-NT (étoile) et des sc-NT (triangle) pour le Br-BDT ont été réalisées avec une concentration en NT de 24 mg/L et une concentration en Br-BDT de 1mM. Les cinétiques de réaction des m-NT (losange) et des sc-NT (croix) pour le MeO-BDT ont été réalisées avec une concentration en NT de 24 mg/L et une concentration en MeO-BDT de 10mM. Les courbes sont décalées d'une unité pour plus de clarté.



Lorsque l'on regarde l'évolution des cinétiques de réaction des sc-NT à des temps de réaction plus importants, nous voyons l'apparition d'un second mode cinétique. La quantité de spectres pouvant être faits successivement est limitée, nous avons donc augmenté les concentrations en diazonium pour accélérer la réaction et ainsi observer ce second mode cinétique. La figure 2.28 montre en effet que les cinétiques des sc-NT avec différents diazoniums (MeO-BDT, Br-BDT et $\text{Et}_2\text{N-BDT}$) présentent un deuxième mode cinétique qui suit aussi une loi de puissance de paramètre α_2 . Les différentes valeurs obtenues sont récapitulées dans le tableau 2.4 et sont comparées aux valeurs du premier mode cinétique.

Il apparaît clairement que la cinétique dans ce second mode est grandement ralentie. Cette modification de la vitesse de réaction semble indiquer un changement dans les étapes de propagation des sc-NT. De plus, il semble que ce second mode apparaisse lorsque la concentration en m-NT non fonctionnalisés devient nulle ou tend vers zéro.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons voulu réaliser la réaction sur un échantillon

R-BDT	$\alpha(\text{sc})$	$\alpha_2(\text{sc})$
R = Br	0.87 ± 0.15 (9)	0.33 ± 0.06 (4)
R = MeO	0.54 ± 0.09 (6)	0.21 (1)
R = Et ₂ N	0.61 ± 0.02 (2)	0.23 ± 0.06 (2)

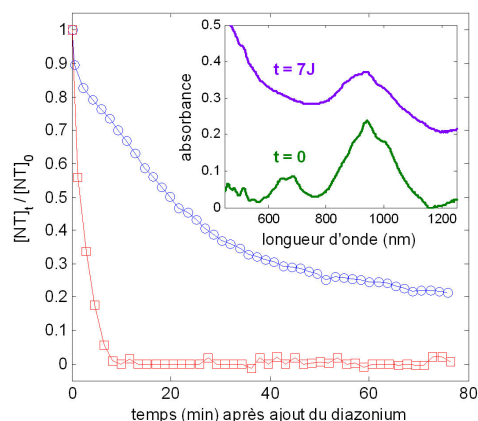
TABLE 2.4

Comparaison des exposants cinétiques moyens α et α_2 des deux modes cinétiques pour différents diazoniums : l'exposant α_2 est déterminé par l'ajustement d'une droite sur la courbe 2.28 dans le deuxième mode cinétique. Les nombres entre parenthèses indiquent le nombre de courbes sur lesquelles ont été déterminées les exposants moyens.

ne contenant que des sc-NT mais il est très difficile de séparer les deux types électroniques de NT. Nous avons donc effectué une pré-réaction sur un mélange m-NT/sc-NT avec le NO₂-BDT, qui permet la meilleure sélectivité de la réaction sur les m-NT. De plus, la grande réactivité de NO₂-BDT favorise les réactions secondaires, ce qui provoque l'arrêt spontané de la réaction si NO₂-BDT est en faible excès.

Figure 2.29

Cinétiques de réaction entre des nanotubes de carbone et le NO₂BDT et spectre d'absorption du milieu réactionnel en début de réaction et au bout de sept jours de réaction : la réaction est réalisée avec une concentration en nanotubes de 21 mg/L et une concentration en diazonium de 100 μ M. La réaction est considérée comme finie au bout de sept jours de réaction. Les spectres d'absorption montrent que les m-NT (688 nm) ont été totalement fonctionnalisés alors qu'il reste encore des sc-NT (940 nm).



La figure 2.29 montre les cinétiques de réaction des nanotubes métalliques et semi-conducteurs avec le NO₂-BDT suivi par spectroscopie et les spectres d'absorption des nanotubes avant réaction et après sept jours de réaction. On peut constater que la solution finale obtenue après sept jours ne présente plus de pic d'absorption correspondant aux m-NT alors qu'il reste encore un pic d'absorption pour les sc-NT correspondant à environ la moitié du signal de départ. De plus, les cinétiques de réaction des m-NT et des sc-NT montrent la sélectivité de cette réaction. En effet, lorsque la totalité des nanotubes métalliques est fonctionnalisée, il reste encore 70% des nanotubes semi-conducteurs. Ce mélange se compose donc de m-NT fonctionnalisés, de sc-NT partiellement fonctionnalisés et de sc-NT non fonctionnalisés.

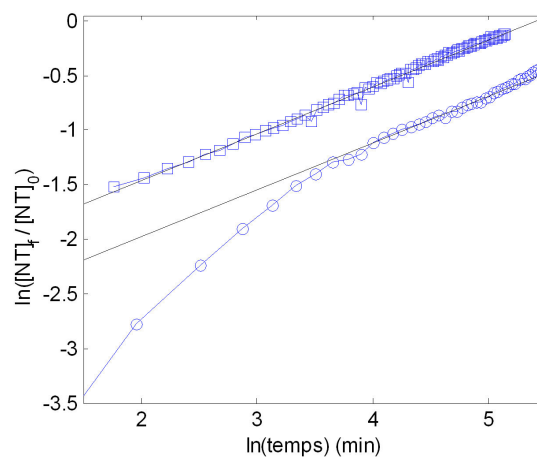
Une nouvelle réaction avec le Br-BDT est ensuite réalisée sur ce mélange appelé par la suite Moff. La cinétique de fonctionnalisation des sc-NT est alors suivie par spectroscopie

et comparée avec la réaction de NT initiaux avec le Br-BDT.

La figure 2.30 compare les cinétiques de réaction des sc-NT dans le cas des Moff et d'un mélange de m-NT et de sc-NT non fonctionnalisés. La vitesse de réaction des sc-NT dans le cas des Moff suit également une loi de puissance (Eq 2.1), avec un exposant de vitesse α identique à α_2 du contrôle. Cela confirme bien que le second mode cinétique des sc-NT apparaît lorsque les m-NT sont totalement fonctionnalisés. De plus nous avons vu que la vitesse de réaction est grandement ralentie dans ce second mode. Tous ces arguments nous poussent à penser que les m-NT jouent le rôle de catalyseur dans la réaction de couplage entre le diazonium et les sc-NT.

Figure 2.30

Effet de la présence des m-NT sur la cinétique de réaction des sc-NT : logarithme de la concentration relative en NT fonctionnalisés en fonction du logarithme du temps. La cinétique de réaction en présence des m-NT (rond) a été réalisée avec une concentration en NT de 24 mg/L et en BrBDT de 10 mM. La cinétique de réaction en présence de m-NT préfonctionnalisés Moff (carré) par une pré-réaction dont les conditions sont décrites dans la légende de la Fig 2.29 a été réalisée avec une concentration en BrBDT de 10 mM.



L'effet catalytique des m-NT ne peut s'expliquer que si les deux étapes de propagation C et D (Fig 2.25) sont découplées. En effet, l'étape de réduction (D) produisant des arylradicaux peut très bien se dérouler indépendamment de l'étape de couplage (C) si les arylradicaux sont libres en solution et capables de diffuser entre les nanotubes. Cette hypothèse est en cohérence avec les résultats obtenus précédemment concernant l'inhibition de la réaction par le TEMPO. Dans le cas de réactions découplées, les m-NT peuvent donc effectuer le transfert à un électron pour régénérer l'arylradical à partir du diazonium et celui-ci peut ensuite aller se coupler à un autre NT métallique ou semiconducteur.

De plus, la vitesse de réaction globale faible dans le second mode et la forte dépendance de la vitesse du premier mode selon le diazonium utilisé nous indique que l'étape cinétiquement déterminante est l'étape de réduction (D). Une expérience complémentaire nous a permis de confirmer cette affirmation. En effet, nous avons étudié la cinétique de réaction en présence de thiosulfate de sodium, un réducteur.

La figure 2.31 (à gauche) montre que la présence d'un réducteur dans le milieu réactionnel accélère la vitesse globale de la réaction des m-NT et des sc-NT. Ceci confirme que la régénération de l'arylradical (étape D) est l'étape cinétiquement déterminante. De plus, la figure 2.31 (à droite) montre que la cinétique des sc-NT ne présente plus de second mode cinétique lorsque les m-NT sont complètement fonctionnalisés. Ceci prouve que le second mode est dû à la perte du meilleur réducteur présent en solution : les m-NT. En effet, les m-NT sont plus aptes à effectuer un transfert à un électron que les sc-NT.

On peut même estimer l'énergie de cette étape de réduction pour les m-NT et les sc-

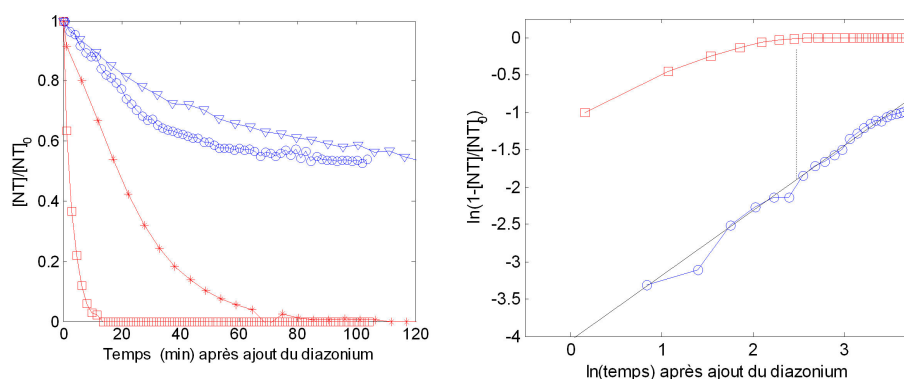


Figure 2.31

Effet d'un réducteur sur les cinétiques de réaction des nanotubes : à gauche les cinétiques de réaction sans réducteur des m-NT (carré) et des sc-NT (rond) ont été réalisées avec une concentration en NT de 21 mg/L et une concentration en BrBDT de 1 mM. Les cinétiques de réaction avec réducteur des m-NT (étoile) et des sc-NT (triangle) ont été réalisées dans les mêmes conditions avec en plus du thiosulfate de sodium à 10 mM. A droite, le logarithme de la cinétique de réaction des sc-NT (rond) ne montre pas de second mode cinétique lorsque la concentration en m-NT (carré) devient nulle.

NT à partir des potentiels redox des différents réactifs. Les potentiels de réduction des diazoniums mesurés par polarographie [112] ont été tabulés (Tableau 2.5). Quant aux nanotubes semiconducteurs, leurs potentiels d'oxydation ont été récemment déterminés à l'aide de mesures de voltamétrie cyclique et d'électrochimie couplées à de la spectroscopie par Paolucci *et al.* [135] pour différents diamètres de nanotubes. De plus ces auteurs ont montré que le potentiel d'oxydation des sc-NT est corrélé avec leur diamètre et ont même pu tracer une carte des potentiels redox (Fig 2.32).

R-BDT	$E_{1/2}$ vs SCE (V)
$p\text{NO}_2$	+0.45
$p\text{Br}$	+0.38
$p\text{CO}_2^-$	+0.328
$p\text{Me}$	+0.250
$p\text{MeO}$	+0.140
$p\text{Et}_2\text{N}$	-0.095

TABLE 2.5

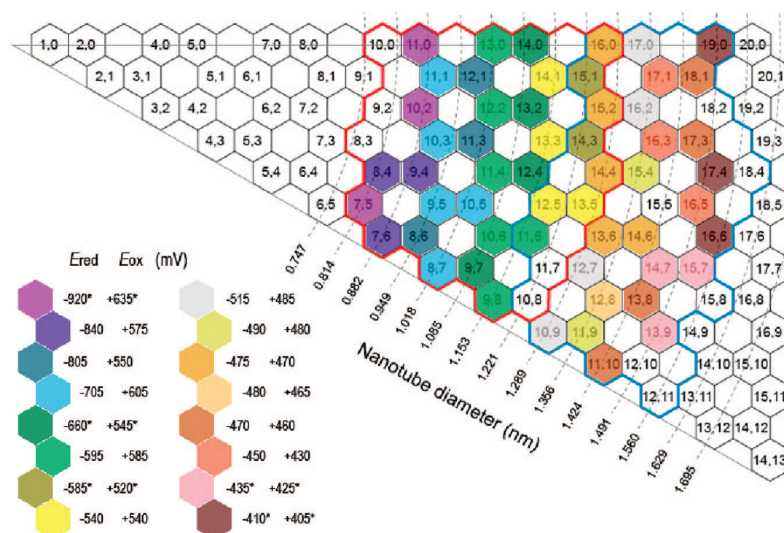
Potentiels de demi-vague de réduction de plusieurs diazoniums déterminés par polarographie dans le sulfonane par rapport à l'électrode de référence au calomel saturée en KCl (SCE) [110].

La figure 2.32 montre que les potentiels d'oxydation de sc-NT de diamètres similaires

aux nanotubes étudiés (1.6 à 1.2 nm) sont compris entre 0.54 et 0.43V_{vs SCE}. D'autres auteurs [137, 138] ont également observé dans d'autres conditions que les nanotubes de petit diamètre sont plus réducteurs que les NT de gros diamètre.

Figure 2.32

Carte des potentiels d'oxydation et de réduction en fonction de la chiralité des nanotubes (extraite de [135]) : Les valeurs des potentiels d'oxydation pour les nanotubes que nous utilisons sont situés à l'intérieur de la ligne bleue.



Dans le cas des nanotubes métalliques, leurs potentiels d'oxydation ne peuvent être mesurés électrochimiquement avec une aussi bonne précision. Cependant à l'aide de récents travaux sur le calcul du niveau de Fermi [139] et sur la mesure des travaux de sortie des nanotubes métalliques [140], il est possible d'estimer le potentiel d'oxydation, égal à l'énergie du niveau de Fermi (E_F), entre 0 et +0.2 V_{vs SCE} pour des diamètres comparables aux nanotubes synthétisés par arc électrique. De plus, contrairement aux sc-NT, ce potentiel est relativement indépendant du diamètre et de la chiralité.

Dans l'étape D de la phase de propagation, la réduction du diazonium est réalisée par les arylINT radicaux qui ont un potentiel d'oxydation probablement diminué par rapport aux nanotubes originaux. En effet, ces radicaux auront tendance à effectuer des transferts à un électron plus facilement puisque l'électron transféré est célibataire. Ce phénomène se traduit par une diminution du potentiel d'oxydation d'une énergie δE_{rad} principalement due à la perte d'énergie d'appariement des électrons. La différence des potentiels redox $\Delta E = E_{diaz} - (E_{ox}^m - \delta E_{rad})$ positive dans le cas des m-NT nous confirme bien que la réduction du diazonium est plus rapide avec l'aryl-m-NT radical. Lorsque tous les électrons des m-NT et des aryl-m-NT susceptibles de réduire le diazonium en arylradical ont été consommés dans la réaction de couplage avec l'arylradical, la seconde étape de propagation continue avec les aryl-sc-NT avec une vitesse de réaction plus faible caractérisée par un ΔE négatif. Ce ΔE très défavorable au transfert électronique dans le cas des sc-NT explique ainsi la présence de radicaux stables en solution observé par RSE.

En conclusion, la phase de propagation passe par deux étapes. Dans la première étape, des arylradicaux viennent se coupler aux nanotubes pour former des arylINT radicaux avec une certaine sélectivité en faveur des métalliques. En conséquence, les aryl-m-NT radicaux sont formés majoritairement par rapport aux aryl-sc-NT radicaux du fait que le couplage est 2 à 4 fois plus rapide sur les m-NT que sur les sc-NT. Ensuite, ces radicaux relativement stables réduisent le diazonium en arylradical au lieu de se coupler

avec d'autres radicaux. Dans cette seconde étape, ce sont préférentiellement les arylNT radicaux issus des m-NT qui effectuent cette réduction au vu de leurs potentiels d'oxydation. Lorsque tous les m-NT sont fonctionnalisés, il y a alors une diminution de la vitesse globale de réaction car les aryl-sc-NT radicaux sont moins aptes à effectuer la réduction. Tant qu'ils sont capables de donner des électrons, les m-NT sont donc le catalyseur de la réaction de couplage sur les sc-NT.

2.3.2 Sélectivité selon le type électronique

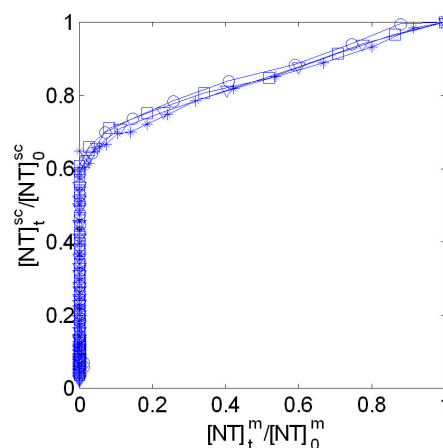
La réaction de couplage de diazoniums sur des nanotubes monoparois est bien connue pour être sélective envers les nanotubes métalliques mais cette sélectivité est trop faible [3] pour des applications en séparation. Pour pouvoir améliorer cette sélectivité nous devons comprendre le mécanisme de cette sélection selon le type électronique et surtout déterminer l'étape cinétiquement sélective.

Dans ce but, nous avons étudié l'effet des substituents placés en position *para* du diazonium sur la sélectivité de la réaction. Le tétrafluoroborate de méthyl 4-diazobenzoate (MeOOC-BDT), de 4-méthylbenzenediazonium (Me-BDT), de 4-isopropylbenzenediazonium (*i*Pr-BDT) et de benzenediazonium (H-BDT) ont donc été synthétisés et caractérisés (cf chapitre 5). Comme prévu par le potentiel de réduction des diazoniums (Fig 2.5), la réaction est beaucoup plus rapide avec des groupements électro-attracteurs (NO₂ et MeOOC-BDT) qu'avec des groupements électro-donneurs (MeO- et Me-BDT). Par contre, la cinétique de la réaction avec H-BDT n'a pu être étudiée à cause de l'instabilité du composé à l'air et en solution aqueuse.

La sélectivité d'une réaction est généralement définie comme le rapport des constantes de vitesse des deux réactifs en compétition. Dans notre cas, il est difficile d'obtenir ces paramètres précisément, surtout avec des vitesses de réaction en loi de puissance. On peut également définir la sélectivité comme le rapport de la concentration au cours du temps des m-NT sur celle des sc-NT. Une façon simple de représenter graphiquement cette sélectivité consiste à tracer l'évolution de la concentration en sc-NT en fonction de celle en m-NT (Fig 2.33).

Figure 2.33

Illustration de la sélectivité selon le type électronique de la réaction de couplage : l'évolution de la concentration en sc-NT (940 nm) est tracée en fonction de l'évolution de la concentration en m-NT (688 nm) pour différentes concentrations en BrBDT : 1 mM (étoile), 2 mM (triangle), 5 mM (rond) et 10 mM (carré).

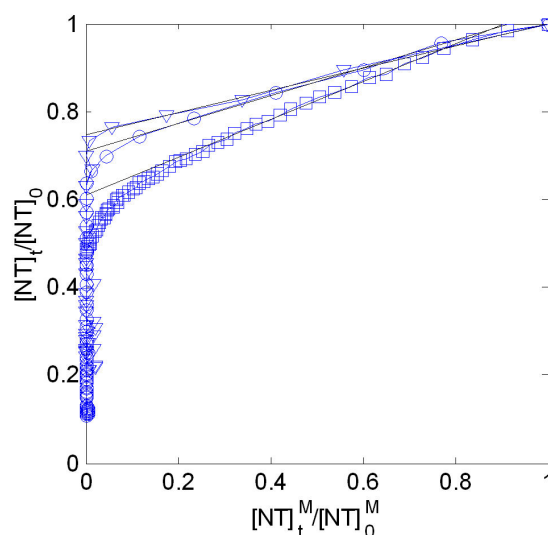


Nous pouvons déterminer la sélectivité comme l'inverse du coefficient directeur de la

droite approximant cette courbe (Fig 2.33). Pour vérifier le bien-fondé de notre détermination, nous avons étudié l'effet de la concentration initiale en nanotubes et en diazoniums. Comme le montre la figure 2.33, les courbes, appelée maîtresse par la suite, sont des droites qui se superposent parfaitement ce qui signifie que la sélectivité déterminée comme l'inverse de la pente de cette droite est un paramètre indépendant des conditions de réaction. Cette technique a ensuite permis de calculer la sélectivité pour tous les diazoniums étudiés sauf un, le Et₂N-BDT. En effet, dans ce cas, la courbe maîtresse n'est pas une droite. Ce phénomène peut s'expliquer par le caractère protique de la fonction amine. En effet, au pH d'étude, deux espèces coexistent : l'espèce protonée qui est très électro-attractrice et l'espèce déprotonée qui est électro-donneuse. Comme leurs effets électroniques sont complètement opposés, on peut comprendre que leurs réactivités soient différentes et donc que la sélectivité fluctuent au cours de la réaction même si le pH ne varie que très peu. Par la suite, nous avons étudié les effets électroniques sur la sélectivité seulement avec des substituants non acidobasiques.

Figure 2.34

Courbes maîtresses pour différents diazoniums et détermination de leurs sélectivités : évolution de la concentration en sc-NT en fonction de la concentration en m-NT pour différents diazoniums NO₂-BDT (tri-angle) à 500 μM, Br-BDT (rond) à 1 mM et MeO-BDT (carré) à 10 mM. La courbe est ensuite approchée par une droite dont l'inverse du coefficient directeur donne la sélectivité.



La figure 2.34 montre les courbes maîtresses pour trois substituents NO₂, Br et MeO. On remarque que la sélectivité selon le type électronique est plus forte avec des groupements électro-attracteurs. Une manière de représenter et de comprendre l'influence de ces substituents sur la sélectivité est d'utiliser la théorie de Hammett [141]. En effet, cette théorie permet d'interpréter l'effet d'un substituent en position *mé*ta ou *para* d'un phényle sur la vitesse d'une réaction ayant lieu sur un groupement porté par le phényle et d'interpréter le mécanisme d'une réaction.

En 1930, L. P. Hammett découvre une relation entre le pK_A d'acides benzoïques et les vitesses de plusieurs réactions comme l'hydrolyse de l'éthylbenzoate. Cette relation est de la forme suivante :

$$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = \rho \log\left(\frac{K}{K_0}\right) \quad (2.9)$$

où k est la constante de vitesse de réaction pour un substituent R , k_0 est la constante de vitesse de réaction lorsque le substituent est l'hydrogène ($R = H$), ρ est un paramètre

expérimental caractéristique de la réaction étudiée, K est la constante thermodynamique de dissociation de l'acide benzoïque substitué par le groupement R et K_0 est celle pour $R = H$.

Le paramètre σ a ensuite été défini comme le logarithme du rapport des constantes de dissociation :

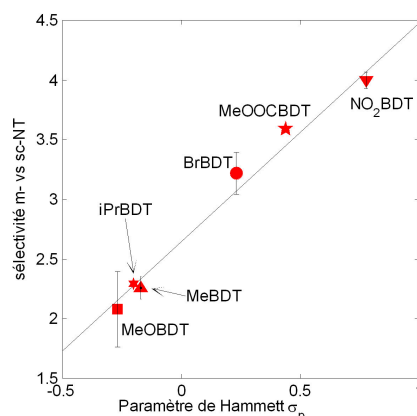
$$\sigma = \log\left(\frac{K}{K_0}\right) = pK_A(R) - pK_A(R = H) \quad (2.10)$$

Ces paramètres ont été tabulés pour la plupart des groupements. Des corrélations linéaires avec σ sont observées dans de très nombreuses réactions chimiques de mécanismes variés. Mais le véritable intérêt de cette relation est la possibilité d'interpréter le mécanisme d'une réaction selon la valeur ρ trouvée expérimentalement.

Dans notre cas nous avons utilisé cette relation non pas sur les constantes cinétiques de réaction mais sur la sélectivité $S_{m/sc}$ m-NT vs sc-NT qui est également une constante cinétique. Nous avons ensuite tracé la sélectivité pour différents substituents en fonction du paramètre de Hammett σ_p pour un substituant en position *para* :

Figure 2.35

Corrélation de Hammett de la sélectivité m- vs sc-NT : les sélectivités déterminées sur les courbes maîtresses pour différents diazoniums sont tracées en fonction du paramètre de Hammett pour la position *para* σ_p .



$$\log(S_{m/sc}(R)) = \rho\sigma_p + \log(S_{m/sc}(R = H)) \quad (2.11)$$

La figure 2.3.2 montre que nos données expérimentales suivent la théorie de Hammett avec un excellent coefficient de corrélation ($r > 0.99$). La pente de cette corrélation ρ est égal à 1.90. En accord avec la théorie de Hammett, ce paramètre permet d'obtenir des informations sur le mécanisme de la réaction et dans notre cas sur le mécanisme de la réaction cinétiquement déterminante pour la sélectivité. En effet, le fait que ρ soit positif nous indique que, dans l'étape qui détermine la sélectivité, un flux d'électrons arrive vers le cycle aromatique c'est-à-dire que l'arylradical est électrophile. De plus, la forte valeur de ρ ($1.90 > 1$) nous indique que la réaction sélective est un couplage covalent et non un transfert électronique. Par exemple, la corrélation de Hammett des potentiels de réduction du diazonium [112] présente une valeur de ρ beaucoup plus faible ($0.22 < 1$). L'étape dans notre mécanisme qui est une réaction covalente avec un flux d'électron arrivant sur l'arylradical, est l'étape C de la phase de propagation qui consiste donc en une addition électrophile d'un arylradical sur un nanotube qui réagit comme un nucléophile. C'est l'étape cinétiquement déterminante pour la sélectivité.

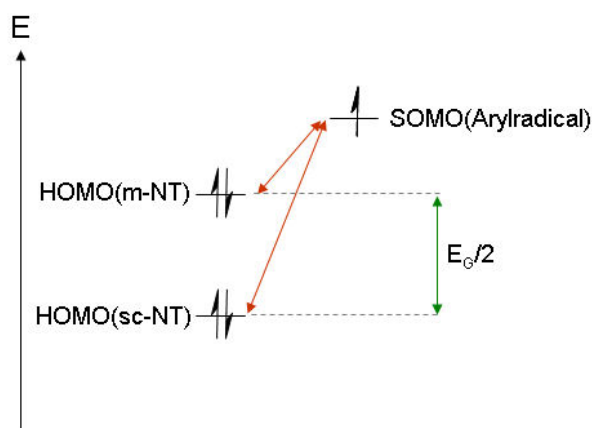


Figure 2.36

Diagramme orbitalaire caractéristique de l'étape sélective : Lors de la première étape de propagation, les nanotubes métalliques qui sont plus nucléophiles que les semiconducteurs (HOMO(m-NT) plus haute en énergie que la HOMO(sc-NT)) réagissent avec l'arylradical qui est dans ce cas électrophile.

Cette sélectivité se comprend très bien si l'on applique la théorie des orbitales frontières à notre système. L'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) des nanotubes interagit avec l'orbitale moléculaire mono-occupée (SOMO) de l'arylradical. Or à niveau de Fermi équivalent, la HOMO des m-NT est plus haute en énergie que la HOMO des sc-NT d'une valeur égale à la moitié de l'énergie de la bande interdite E_F (Fig 2.36).

En conclusion, nous avons pu identifier clairement que c'est l'étape C de la propagation qui est responsable de la sélectivité de la réaction. Dans cette étape, le nanotube est nucléophile et l'arylradical est électrophile. De plus, cette étude montre qu'il est possible d'améliorer la sélectivité m-NT vs sc-NT en augmentant l'électrophilie de l'arylradical ou la nucléophilie des m-NT.

2.3.3 Sélectivité selon le diamètre du nanotube

Le diagramme d'énergie de la figure 2.36 implique que la cinétique de la réaction de couplage devrait être sensible au diamètre du nanotube. En effet, l'énergie de la bande interdite des sc-NT est inversement proportionnelle au diamètre. Pour le vérifier, nous avons étudié l'influence du diamètre sur la vitesse de réaction pour mesurer une éventuelle sélectivité en diamètre.

La sélectivité du couplage d'un diazonium sur un nanotube selon son diamètre a été mise en évidence dans des travaux précédents [6, 125]. Certains auteurs ont montré que cette sélectivité dépend des substituents sur le diazonium et qu'il était possible d'inverser la sélectivité [142] selon le diazonium utilisé ou tout simplement ne pas avoir de sélection selon le diamètre [125]. Dans certains cas [142, 143], les nanotubes de plus petits diamètres réagissent plus vite alors que dans d'autres travaux [125] ce sont les gros dia-

mètres les plus réactifs.

Dans notre cas, nous avons étudié le sens de la sélectivité en déterminant les temps de demi-réaction pour les différents diamètres des m-NT et sc-NT. En effet, il est possible de relier la longueur d'onde du spectre d'absorption au diamètre moyen des nanotubes à l'aide du diagramme de Kataura [144].

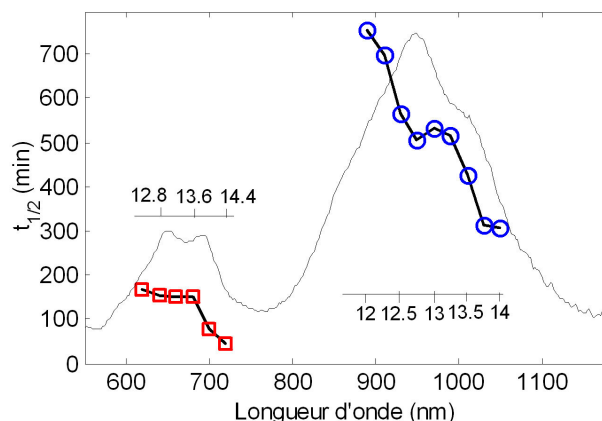


Figure 2.37

Illustration de la sélectivité en diamètre de la réaction de couplage : les temps de demi-réaction sont tracés en fonction du diamètre moyen des nanotubes exprimé en Angströms et déterminé à partir du spectre d'absorption à l'aide du diagramme de Kataura. La réaction a été réalisée avec des concentrations en NT de 17 mg/L et en MeOBDT de 5 mM.

La figure 2.37 représente l'évolution du temps de demi-réaction en fonction du diamètre pour les m-NT et les sc-NT. Dans toutes nos expériences, et avec plusieurs diazonium différents (NO_2^- , Br- et MeO-BDT), nous avons observé que les m-NT et sc-NT de gros diamètre sont les plus réactifs. Ces résultats sont en accord avec les travaux récents de Doyle *et al.* [125] mais sont contraires aux travaux réalisés antérieurement [143, 142]. Cette contradiction pourrait s'expliquer par la différence de surfactant utilisé dans les deux cas. En effet, les auteurs qui observent une sélectivité pour les petits diamètres utilisent des surfactants anioniques alors que la sélectivité pour les gros diamètres est observée avec des surfactants neutres tel que notre Pluronic F127. De plus, Doyle *et al.* ont montré que la sélectivité pour les gros diamètres diminue si l'on utilise un surfactant anionique tel que le dodécylbenzenesulfonate de sodium (SDBS). Cette différence est difficile à interpréter, peut-être est-ce dû à une modification des potentiels électrochimiques par le surfactant comme décrit par Dyke *et al.* [125].

Dans le cas des sc-NT, les cinétiques de réaction montrent une très forte dépendance en fonction du diamètre. En effet, la réaction est deux fois plus rapide avec des sc-NT de gros diamètre (1.4 nm) qu'avec les petits diamètres (1.2 nm). Cette tendance est cohérente avec les résultats de la corrélation de Hammett qui montre le comportement nucléophile des nanotubes et le diagramme orbitalaire expliquant l'origine de la sélectivité de la réaction. En effet, Paolucci *et al.* [135] ont mesuré le niveau d'énergie de la bande de valence

des sc-NT, équivalente à la HOMO. Le niveau de la HOMO des sc-NT augmente avec le diamètre. Or plus le niveau de la HOMO est élevé, plus le nanotube est réactif. En conclusion, les sc-NT de gros diamètre sont les meilleurs nucléophiles. Bien sûr, les m-NT dont la HOMO est équivalente au niveau de Fermi sont meilleurs nucléophiles que les sc-NT ce qui explique la sélectivité métallique vs semi-conducteur.

Dans le cas des m-NT, il est difficile d'estimer l'effet du diamètre sur le niveau de la HOMO. Les mesures et les calculs théoriques du niveau de Fermi des m-NT [139] concluent à une faible dépendance de ce niveau selon le diamètre et la chiralité pour des nanotubes d'environ 1 nm de diamètre. En cohérence avec ces résultats, nous n'observons pas de différences majeures de réactivité entre les différents diamètres sauf pour les m-NT de plus gros diamètre (1.4 à 1.44 nm) qui sont plus réactifs. Ce phénomène pourrait être dû au fait que les m-NT de gros diamètres ont des potentiels d'oxydation légèrement plus faible que les petits diamètres. On peut supposer que les m-NT et les aryl-m-NT radical de petits diamètres seront préférentiellement utilisés dans la seconde étape de propagation pour régénérer l'aryldiazonium. Alors que les m-NT ou aryl-m-NT radical de gros diamètres se coupleront plutôt avec l'arylradical du fait de leur meilleure nucléophilie. En conclusion, nous avons vu que la réaction de couplage est sélective selon le diamètre. Ce résultat est en cohérence avec notre modèle mécanistique.

2.4 Conclusions

Ce chapitre démontre clairement le mécanisme du couplage entre un diazonium et un nanotube de carbone [145] à l'aide d'une étude cinétique. Cette réaction passe par un mécanisme radicalaire en chaîne avec deux intermédiaires dont nous avons pu prouver l'existence en milieu aqueux :

- un arylradical observé de manière indirecte par l'inhibition de la réaction à l'aide d'un piègeur de radicaux
- un aryl-NT radical détecté par résonance de spin électronique (RSE).

Ce chapitre montre également que les nanotubes métalliques et semiconducteurs interagissent inextricablement dans ce mécanisme. En effet, les nanotubes métalliques catalysent l'addition de l'arylradical sur les semiconducteurs. Avec la généralisation des solutions purement composées de semiconducteurs, il est important de prendre en compte que la chimie sur ces solutions pourrait remettre en cause les certitudes existantes.

Et surtout, ce chapitre détermine enfin l'origine précise de la sélectivité selon le type électronique et le diamètre de cette réaction et identifie les leviers d'amélioration dont nous discuterons dans le chapitre suivant. En effet, l'expertise acquise sur cette réaction va nous permettre par la suite de proposer un protocole augmentant de manière significative la sélectivité. De plus, cette étude apporte également des données sur la sélectivité selon le diamètre, un phénomène encore très discuté dans la littérature.

3 ENRICHISSEMENT EN NANOTUBES SEMICONDUCTEURS POUR LA RÉALISATION DE CNTFETs

LES NANOTUBES DE CARBONE, DU FAIT DE LEURS PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES EXCEPTIONNELLES SONT UTILISÉS DANS LA RÉALISATION DE TRANSISTORS À EFFET DE CHAMP, BRIQUE ÉLÉMENTAIRE DE L'ÉLECTRONIQUE MODERNE. EN EFFET, LES NANOTUBES SEMICONDUCTEURS POSSÈDENT TOUS LES ATOUTS POUR JOUER UN RÔLE IMPORTANT DANS LE DÉVELOPPEMENT DE COMPOSANTS ÉLECTRONIQUES INNOVANTS. MAIS, À CAUSE DE LA DUALITÉ MÉTALLIQUE/SEMICONDUCTEUR DES NANOTUBES, LE RENDEMENT DE FABRICATION DE TRANSISTORS PERFORMANTS EST GRANDEMENT DIMINUÉ. DANS CE CHAPITRE, JE VAIS ABORDER DEUX TECHNIQUES QUE J'AI UTILISÉES POUR ENRICHIR EN SEMICONDUCTEURS DES TRANSISTORS FABRIQUÉS À PARTIR DE MÉLANGE DE NANOTUBES MÉTALLIQUES ET SEMICONDUCTEURS. LA PREMIÈRE MÉTHODE CONSISTE EN UN DÉPÔT SÉLECTIF DE NANOTUBES MÉTALLIQUES PAR DIÉLECTROPHORÈSE. LA SECONDE MÉTHODE UTILISE LA FONCTIONNALISATION CHIMIQUE SÉLECTIVE. EN EFFET, GRÂCE À L'EXPERTISE QUE LE LABORATOIRE A ACQUISE DANS LA COMPRÉHENSION DE LA RÉACTION DIAZONIUM-NANOTUBE ABORDÉE DANS LE CHAPITRE 2, J'AI PU DÉVELOPPER UNE TECHNIQUE PERMETTANT DE FONCTIONNALISER PRESQUE EXCLUSIVEMENT LES NANOTUBES MÉTALLIQUES POUR DÉTRUIRE LEURS CONDUCTIVITÉS ET AINSI AMÉLIORER LES PERFORMANCES DU TRANSISTOR.

3.1 Dépôt sélectif par diélectrophorèse

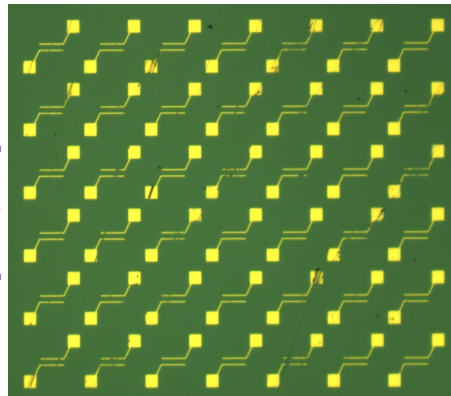
La diélectrophorèse a été assez tôt utilisée pour le positionnement des nanotubes de carbone dans le cadre de la fabrication de CNTFETs. Par la suite, cette technique a montré sa capacité pour le dépôt sélectif des nanotubes métalliques dans des conditions bien particulières. Nous allons montrer dans cette partie qu'il est possible de réaliser des transistors performants par diélectrophorèse. Nous détaillerons tout d'abord les étapes de nanofabrication de la puce. Ensuite, nous parlerons de la technique de diélectrophorèse utilisée pour l'enrichissement de CNTFETs en nanotubes semiconducteurs. Enfin, nous montrerons l'amélioration des CNTFETs obtenus avec leurs caractéristiques électriques à l'appui.

3.1.1 Les étapes de nanofabrications des CNTFETs

Les électrodes

Figure 3.1

Image de microscopie optique d'un des dispositifs fabriqués pour des dépôts de NT par diélectrophorèse.



Deux dispositifs différents ont été réalisés par les méthodes standards du laboratoire : enrésinement, lithographie électronique, évaporation de métal. Toutes ses étapes sont plus largement détaillées dans le chapitre 5. Le premier comprend 4 lignes de 7 paires d'électrodes source et drain. Les plots servant à la connexion avec les appareils de mesures électriques via des micromanipulateurs sont des carrés de 20 μm de côté. L'écartement entre le drain et la source est de 4 μm et la largeur des électrodes est de 1 μm . Le second (Fig 3.1) comprend 6 lignes de 7 paires d'électrodes source et drain avec la même largeur et le même écartement mais avec des plots de 10 μm de côté, la taille minimale pour pouvoir positionner les pointes de mesure ce qui permettra de limiter le couplage capacitif entre les plots et la grille arrière en silicium. Dans les deux cas, le masque comprend également des croix de repérage pour pouvoir recontacter les électrodes de source et de drain.

La géométrie *trans* des électrodes a été spécialement conçue pour éviter les effets de pointe lors de la diélectrophorèse. La longueur des nanotubes utilisés allant de 200 nm à 2 μm , l'espacement entre les électrodes de 4 μm a été choisi pour diminuer la probabilité d'avoir un chemin tout métallique entre les deux électrodes c'est-à-dire un chemin composé exclusivement de nanotubes métalliques.

Des nanotubes de carbone sont déposés par diélectrophorèse entre les électrodes source et drain. Cette technique sera détaillée plus largement par la suite. Les électrodes sont alors recontactées par lithographie électronique avec le même masque que pour les premières électrodes, à la différence que l'épaisseur des électrodes est de $1,2 \mu\text{m}$. Ces électrodes permettent ainsi un meilleur contact électrique entre les nanotubes et les électrodes.

Modification de la surface

La diélectrophorèse permet d'attirer et d'aligner des nanotubes de carbone entre deux électrodes mais pas de coller ces nanotubes sur la surface. Une technique a été développée par le laboratoire [146] qui consiste à utiliser une surface aminée qui est collante pour les nanotubes de carbone [147]. La thèse de S. Auray soutenue en 2004 au laboratoire [148, 149] présente en détail le développement de cette méthode. Par la suite, cette technique a suscité l'intérêt d'autres groupes de recherche [150, 151]. La nature du collage est de type électrostatique [152], en effet, les défauts carboxyliques ($-\text{COOH}$) des nanotubes de carbone réagissent avec les groupements amines ($-\text{NH}_2$) de la surface dans une réaction acido-basique ce qui crée alors deux espèces de charge opposée qui s'attirent. Le protocole et le principe de cette méthode est détaillée dans le chapitre 5.

A la fin des étapes de nanofabrication, nous avons obtenu des puces électroniques avec plusieurs paires d'électrodes appelées source et drain (4 X 7 ou 6 X 7 paires) et avec un oxyde de silicium aminé en surface pour pouvoir coller les nanotubes de carbone attirés par la diélectrophorèse.

3.1.2 Principe et théorie de la diélectrophorèse

La diélectrophorèse (DEP) a été intensivement étudiée en raison de son potentiel à la manipulation de microparticules, de cellules et de nanoparticules comme les nanotubes de carbone [153, 154, 155, 156, 157]. Récemment, la diélectrophorèse a été très utilisée pour contrôler le placement et l'alignement des nano-objets nécessaires à la fabrication de dispositifs nanoélectroniques et de capteurs.

La diélectrophorèse est un phénomène dans lequel une force est exercée sur une particule diélectrique quand celle-ci est soumise à un champ électrique non uniforme [158]. Pour que cette force puisse s'appliquer il n'est pas nécessaire que la particule soit chargée. La force de diélectrophorèse dépend de plusieurs facteurs : la constante diélectrique complexe de la particule et du solvant, la géométrie de la particule, l'amplitude et la fréquence du champ électrique appliqué, et la distribution spatiale du champ électrique.

Pour un courant alternatif, la force de diélectrophorèse moyennée dans le temps $\langle F \rangle$ sur un objet cylindrique de diamètre r et de longueur l , est de la forme :

$$\langle F \rangle = \frac{1}{2} \pi r^2 l \epsilon_m \text{Re} \{K(\omega)\} \nabla |E_{rms}|^2 \quad (3.1)$$

où

$$K(\omega) = (\epsilon_p^* - \epsilon_m^*)/\epsilon_m^* \quad (3.2)$$

E_{rms} est la force du champ électrique moyen et ϵ_m est la constante diélectrique du solvant. ϵ_p^* et ϵ_m^* sont les constantes diélectriques complexes pour la particule et le solvant, respectivement. La constante diélectrique complexe ϵ^* dépend de la fréquence du courant alternatif ω , de la constante diélectrique ϵ et de la conductivité σ , et est de la forme :

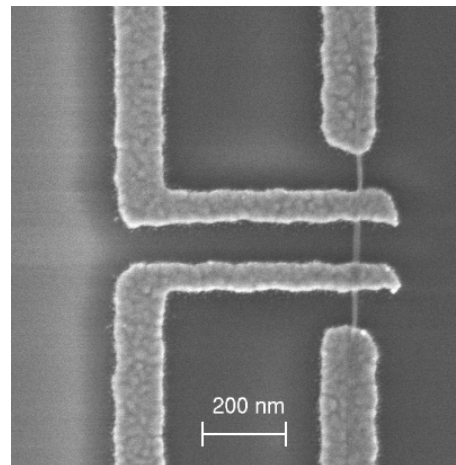
$$\epsilon^* = \epsilon - i\sigma/\omega \quad (3.3)$$

Les équations 3.1, 3.2 et 3.3 fournissent les paramètres que l'on peut faire varier pour contrôler les forces de diélectrophorèse exercées sur les particules. En effet, avec un choix approprié de ces paramètres (gradient de champ électrique, fréquence, solvant, etc.), il est possible de contrôler le placement et l'alignement de nano-objets.

Par exemple, Nagahara *et al.*, en utilisant un courant alternatif avec une fréquence d'environ 1 MHz, ont pu placer des nanotubes de carbone monoparois (SWNTs) entre deux électrodes métalliques [154]. Ils ont également montré que l'utilisation de hautes fréquences permettait d'attirer spécifiquement les nanotubes de carbone par rapport aux particules de carbone amorphe, présentes dans les suspensions de nanotubes de carbone. Ce phénomène est dû à l'influence de la fréquence sur la force de diélectrophorèse comme exprimée dans les équations 3.1, 3.2 et 3.3. A hautes fréquences, le $K(\omega)$ (ainsi que $\langle F \rangle$) est proportionnel à la différence de constantes électriques $\epsilon_p - \epsilon_m$. Si cette différence est plus importante pour les SWNTs que pour les particules de carbone amorphe alors il y aura une attraction sélective des SWNTs. D'autres groupes ont aussi observé cette sélectivité [159].

Figure 3.2

Image de microscopie électronique à balayage d'un fagot de nanotubes de carbone positionné grâce à la diélectrophorèse. Cette image issue de [159] représente un fagot de NT de diamètre de 9 nm déposé sur quatre électrode d'or.



Ensuite, Krupke *et al.* [159] ont publié une méthode permettant un excellent alignement reproductible de fagots de nanotubes de carbone (Fig 3.2) avec des fréquences supérieures à 1 MHz. Dans une autre étude, la même équipe a montré que, lors de la diélectrophorèse, seuls les nanotubes métalliques ou quasi-métalliques sont attirés par les électrodes alors que les nanotubes semiconducteurs sont repoussés. Cet effet est attribué au fait qu'à hautes fréquences, la force diélectrophorèse est proportionnelle à la différence entre les constantes des nanotubes de carbone et du solvant $\epsilon_{CNT} - \epsilon_m$. Ils ont utilisés la N,N-diméthylformamide comme solvant dont la constante diélectrique est égale à 39. A une fréquence de 1 MHz, la constante diélectrique des nanotubes métalliques est supérieure à 39, alors que celle des semiconducteurs est inférieure à 5 [160].

La diélectrophorèse est donc sélective envers les nanotubes métalliques. Cette sélectivité semble être un frein majeur à l'utilisation de la diélectrophorèse pour la réalisation de transistors performants c'est-à-dire avec de bonnes modulations.

3.1.3 Réalisations de CNTFETs performants par diélectrophorèse

Peut-on réaliser des transistors performants en nanotubes de carbone par diélectrophorèse ? A priori, la diélectrophorèse ne semble pas être une méthode de choix étant donné qu'elle est sélective envers les nanotubes métalliques qui diminuent la modulation des transistors à effet de champ. Dans cette partie, nous allons décrire un protocole novateur pour fabriquer des transistors en nanotubes de carbone par diélectrophorèse puis nous montrerons les performances électriques de ces CNTFETs.

3.1.3.1 Protocole expérimental : nanotubes de carbone et diélectrophorèse

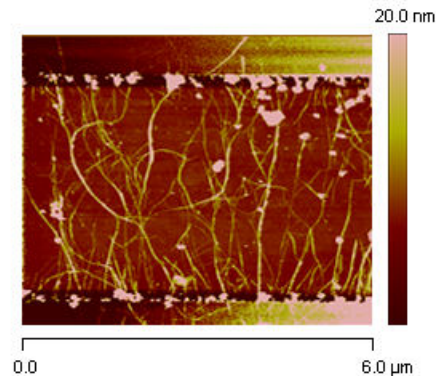
Les nanotubes de carbone (NT) utilisés dans cette étude ont été synthétisés par vaporisation d'une cible de graphite à l'aide d'un arc électrique et ont un diamètre compris entre 1.2 et 1.4 nm (Nanoledge France). Dans le matériau initial, les NT sont en mélange avec des particules de carbone amorphe et des restes de catalyseurs métalliques (<50% en NT). Ils sont donc purifiés par un traitement à l'acide nitrique suivi d'une filtration sur polytétrafluoroéthylène (PTFE) avec lavage à la soude dont les protocoles sont détaillés dans la partie expérimentale. Les nanotubes sont ensuite suspendus dans la N-méthylpyrrolidone (NMP) par ultrasons. Les dispersions sont stables de quelques heures à plusieurs mois selon la concentration en nanotubes de carbone. Cependant, avant chaque dépôt par diélectrophorèse, les solutions sont de nouveau placées sous ultrasons à faible puissance pendant dix minutes.

La diélectrophorèse consiste à attirer et aligner les nanotubes selon les lignes de champ. Pour créer ces lignes de champ, une tension sinusoïdale, d'amplitude 20 V crête à crête et de fréquence 1 MHz est appliquée entre les électrodes de source et drain obtenues dans la partie 3.1.1 pendant une durée qui varie au cours des expériences réalisées. Les électrodes sont connectées au générateur et à la masse à l'aide de pointes en tungstène montées sur des micromanipulateurs. Les électrodes étant alors dissymétriques (une à la masse, l'autre au générateur), les connexions sont donc inversées sur celles-ci pendant la diélectrophorèse. Ensuite, une goutte (3 μ L ou 6 μ L) de solution de nanotubes de carbone à différentes concentrations est déposée sur le dispositif électronique. Selon les cas, une goutte peut servir à faire des dépôts sur 1 à 14 paires d'électrodes.

La figure 3.3 montre une image obtenue par microscopie à force atomique (AFM) d'un dépôt de nanotubes de carbone fait par diélectrophorèse. Nous voyons que les nanotubes sont plus ou moins bien alignés selon les lignes de champs créées entre les électrodes. Nous remarquons également que des impuretés se sont aussi déposées mais cela est plutôt dû à la surface aminée qui « colle » de manière non sélective les particules de carbone amorphe et les nanotubes de carbone. Grâce à la purification préalable des nanotubes, la quantité de ces particules dans notre solution est grandement diminuée (cf. chap. 5).

Figure 3.3

Image de microscopie à force atomique d'un réseau de nanotubes de carbone. Ce réseau est obtenu par diélectrophorèse. Les dimensions de l'image sont 10 μm par 5 μm .



Enfin, nous voyons que la taille des nanotubes est plus petite que l'espacement entre les électrodes ce qui implique que nous avons des transistors à réseau de nanotubes.

Après avoir recontacté les nanotubes de carbone déposés par diélectrophorèse (cf. partie 3.1.1), les transistors sont caractérisés électriquement sur une station sous pointes. À l'aide d'un microscope optique, des micromanipulateurs munis de pointes en tungstène sont connectés aux plots carrés des électrodes. Le système de mesure utilisé est constitué d'un seul instrument : un analyseur paramétrique de semiconducteurs. Cet analyseur est particulièrement adapté à la mesure des caractéristiques $I_D(V_{GS})$ du fait de sa capacité à mesurer de très faibles courants (fA-pA) et donc à bien caractériser les états bloqués des transistors.

3.1.3.2 Résultats et discussions

Cette partie présente les caractérisations électriques de transistors à effet de champ (CNTFETs) fabriqués par diélectrophorèse. Des statistiques sur les différents paramètres d'un transistor ont été réalisées sur plusieurs CNTFETs et ont montré la reproductibilité de cette méthode. De plus, nous montrerons que des diélectrophorèses successives permettent d'appauvrir la solution en NT métalliques et donc d'obtenir des transistors avec de très bonnes modulations. Nous verrons également que le cheminement de ces diélectrophorèses successives a une grande influence sur la qualité de l'appauvrissement.

La figure 3.4 de gauche montre une caractéristique $I_D(V_{GS})$ d'un transistor fabriqué par diélectrophorèse. Les dispositifs utilisés dans ce cas présentent des plots de 10 μm . La durée du dépôt dans les conditions spécifiées précédemment (1 MHz, 20 V_{pp}) est de 1 min par électrode. Comme attendu pour un CNTFET mesuré à l'air, le transistor est de type *p* et présente également une hystérésis. La caractéristique montre clairement que le transistor ne présente pas d'état bloqué. Il existe donc des chemins entièrement métalliques qui vont de la source vers le drain. La figure 3.4 de droite montre une statistique des modulations mesurées sur 42 transistors réalisés dans les mêmes conditions en renouvelant la goutte de NT à chaque dépôt. Nous voyons que les modulations sont très faibles et qu'aucun des transistors ne possède d'état "<off">.

Il paraît clair que la diélectrophorèse ne semble pas être une méthode de choix pour la réalisations de CNTFETs performants du fait de cette sélectivité de dépôt envers les NT

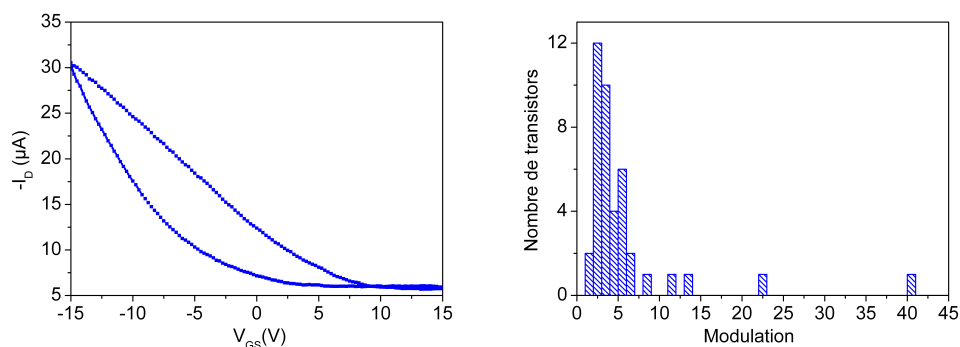


Figure 3.4

Caractéristiques électriques des transistors à effet de champ à nanotubes de carbone réalisés par diélectrophorèse.

métalliques. Par la suite, nous avons décidé d'utiliser cet inconvénient à notre avantage. En effet, nous avons réalisé plusieurs diélectrophorèses successives avec la même goutte de solution de nanotubes et nous avons observé un phénomène intéressant.

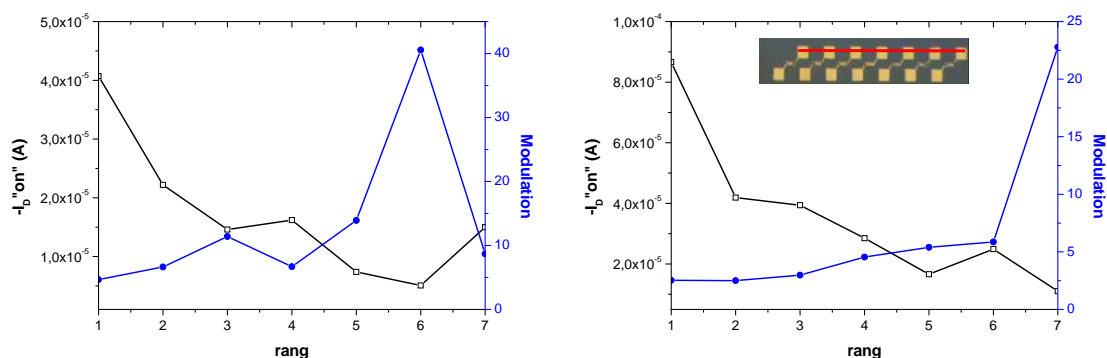


Figure 3.5

Amélioration des performances d'un transistor à nanotubes de carbone à l'aide de sept diélectrophorèses successives en ligne. Les figures de gauche et de droite représentent l'évolution de la modulation (cercles pleins) et du courant dans l'état passant (cercles ouverts) au cours des diélectrophorèses. L'image dans la figure de droite montre le cheminement des diélectrophorèses successives. La concentration de la solution de nanotubes utilisée est de 18.9 mg/L.

Les paramètres de transistors : modulation et courant dans l'état passant, évoluent en fonction de l'ordre chronologique de leur réalisation. En effet, dans cette expérience, plusieurs diélectrophorèses (1 MHz, 20 V_{pp}, 1min/électrode) ont été réalisées successivement avec une même goutte sur sept paires d'électrodes en ligne (photo de la figure

3.5). La figure 3.5 montre que la modulation augmente au cours de la diélectrophorèse c'est-à-dire que la quantité de nanotubes métalliques diminue au cours du dépôt.

De plus, ce phénomène ne semble pas être dû à une diminution de la quantité de nanotubes déposés caractérisée par la valeur du courant dans l'état passant, puisqu'en fin de cycle (rang 7), le transistor obtenu a une quantité de nanotubes supérieure à celle du transistor précédent ($I_{on}(7) > I_{on}(6)$) mais possède une modulation environ quatre fois plus faible. L'amélioration de la modulation au cours des diélectrophorèses semble donc être due à une diminution du courant dans l'état bloqué expliquée par un épuisement en nanotubes métalliques (m-NT) de la goutte aux environs des électrodes.

En effet, la diélectrophorèse étant sélective envers les m-NT, les premières diélectrophorèses diminuent la concentration locale en m-NT, alors que les dernières diélectrophorèses déposent plutôt des nanotubes semiconducteurs (sc-NT). Etant donné que la diffusion des nanotubes n'est pas sélective, les dernières diélectrophorèses semblent être effectuées avec une solution aux abords des électrodes où le rapport semiconducteurs / métalliques est plus important qu'à l'origine. A la vue du faible coefficient de diffusion des nanotubes ($6 \mu\text{m}^2/\text{s}$ [161]) et aux faibles concentrations en nanotubes utilisées, il est possible de créer une hétérogénéité de concentrations dans la solution aux environs des électrodes. Toutefois, peu d'essais expérimentaux ont été réalisés. Il faut donc prendre toutes les explications précédentes comme des hypothèses même si au cours d'autres expériences exposées par la suite ces hypothèses semblent être cohérentes avec les résultats obtenus.

Certes l'amélioration de la modulation par cette méthode est faible, mais il est peut-être possible en augmentant la force de diélectrophorèse et la quantité de diélectrophorèses successives d'optimiser ce phénomène de variation de concentration locale en m-NT. Quatorze diélectrophorèses ont donc été effectuées successivement avec la même goutte mais sur le deuxième dispositif réalisé (plots de $20 \mu\text{m}$). La figure 3.6 présente l'évolution de la modulation et du courant de drain au cours des diélectrophorèses successives dans deux expériences. Nous avons remarqué que pour ce type de dispositif, les temps de dépôt pour une quantité de nanotubes identique au cas précédent (plots de $10 \mu\text{m}$) sont grandement diminués ($1 \text{ min} \rightarrow 5\text{s}$). Mais ce phénomène est en contradiction avec le fait que le couplage capacitif entre les plots et la grille arrière augmente. En effet, plus le couplage capacitif est important plus le champ électrique devrait être moins important. Une modélisation de ce champ serait nécessaire pour comprendre cette diminution du temps de dépôt.

De plus, l'amélioration de la modulation est significativement supérieure dans ce cas. En effet, un transistor est obtenu avec une modulation de 10^5 pour un courant de drain dans l'état passant de quelques dizaines de nA (Fig 3.7). Et comme précédemment, nous voyons que la modulation atteint un maximum avant de chuter fortement avant de réaugmenter après une interruption due à un mélange de la solution provoqué par le déplacement des pointes de la fin de la première ligne au début de la deuxième indiquée par la forte variation du courant de drain. Après ce maximum, la modulation continue d'augmenter mais est limitée par la quantité de NT déposée qui devient de plus en plus faible.

Donc, pour améliorer ce protocole, nous devons essayer de déposer une quantité constante de nanotubes tout au long des diélectrophorèses et n'effectuer que des petits

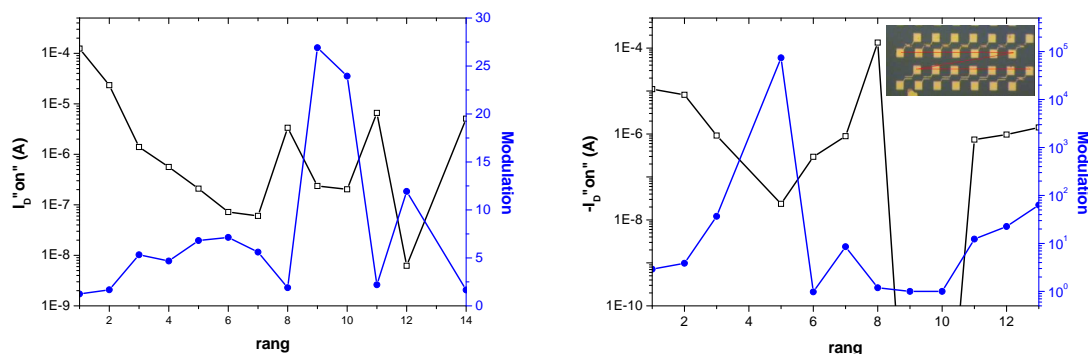
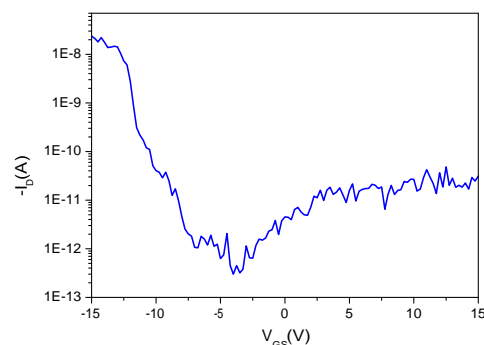


Figure 3.6

Amélioration des performances d'un transistor à nanotubes de carbone à l'aide de quatorze diélectrophorèses successives. Les figures de gauche et de droite représentent l'évolution de la modulation (cercles pleins) et du courant dans l'état passant (cercles ouverts) au cours des diélectrophorèses. L'image dans la figure de droite montre le cheminement des quatorze diélectrophorèses successives. La concentration de la solution de nanotubes utilisée est de 18.9 mg/L.

Figure 3.7

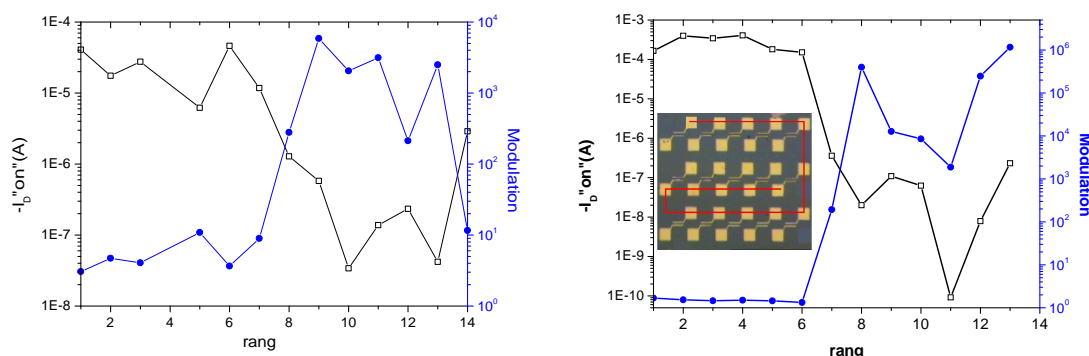
Caractéristique $I_D(V_G)$ d'un transistor enrichi en nanotubes semiconducteurs par diélectrophorèses successives. Le courant de drain en échelle logarithmique est tracé en fonction de la tension appliquée sur la grille.



déplacements entre chaque paires d'électrodes. C'est que nous avons réalisé lors d'une dernière expérience où le temps de dépôt est prolongé de 5 secondes pour chacune des deux électrodes à chaque diélectrophorèse. Le cheminement des quinze diélectrophorèses successives dans cette expérience est sous forme de spirale allant de l'extérieur vers l'intérieur (photo de la Fig 3.8 de droite).

La figure 3.8 montre l'évolution du courant de drain et de la modulation des transistors au cours des diélectrophorèses successives en spirale. Tout d'abord, nous voyons que par cette méthode la quantité de transistors ayant de très bonnes modulations (de 10^3 à 10^6) obtenus en fin de diélectrophorèse est beaucoup plus importante que dans le cas du cheminement en ligne. De plus, l'augmentation du temps de dépôt entre chaque diélectrophorèses permet d'obtenir des courants de drain au minimum dix fois supérieurs aux cas précédents.

Il semble que les premières DEP permettent d'épuiser la goutte au centre du motif et

**Figure 3.8**

Amélioration des performances d'un transistor à nanotubes de carbone à l'aide de quinze diélectrophorèses successives en spirale. Les figures de gauche et de droite représentent l'évolution de la modulation (cercles pleins) et du courant dans l'état passant (cercles ouverts) au cours des diélectrophorèses. L'image dans la figure de droite montre le cheminement des quinze diélectrophorèses successives sous forme de spirale. La concentration de la solution de nanotubes utilisée est de 18.9 mg/L.

aussi d'empêcher la diffusion de nanotubes métalliques vers le centre en les attirant entre les électrodes. Le fonctionnement de cette technique semble ne marcher que du fait de la très faible diffusion des nanotubes de carbone.

3.1.4 Conclusion

La diélectrophorèse est une méthode de choix pour le placement des nanotubes de carbone mais semblait complètement inadaptée à la réalisation de transistors performants du fait de la sélectivité envers les nanotubes métalliques. En utilisant ce défaut à notre avantage, j'ai pu développer une méthode innovante publiée récemment [162] consistant à effectuer plusieurs diélectrophorèses successives avec la même solution de nanotubes. J'ai validé un protocole expérimental permettant d'obtenir des transistors très performants avec des modulations de l'ordre de 10^6 . En conclusion, avec un motif de paires d'électrodes appropriées, il est possible de réaliser de nombreux transistors performants par diélectrophorèse. Cette méthode, comparée aux autres techniques actuelles utilisant la diélectrophorèse, permet d'avoir de meilleurs rendements et surtout de pouvoir localiser précisément les transistors les plus performants. Néanmoins, par la suite la fonctionnalisation chimique sélective sera préférée à cette technique car elle permet d'avoir des quantités de NT plus importantes et possède de meilleurs atouts pour d'éventuelles applications.

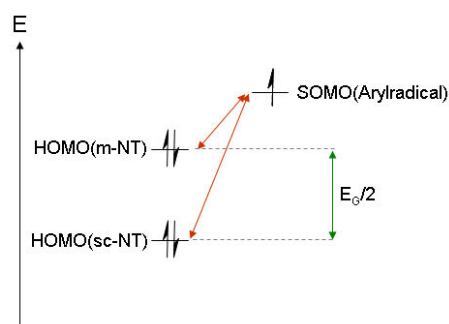
3.2 Fonctionnalisation sélective

Dans le chapitre précédent (Chap. 2), l'étude complète du mécanisme du couplage diazonium-nanotube de carbone a été réalisée. L'expertise acquise nous a ensuite permis d'identifier les leviers d'amélioration de la sélectivité de cette réaction. Une fois ces leviers identifiés, nous avons développé plusieurs protocoles expérimentaux permettant d'améliorer drastiquement la sélectivité de la réaction. Les mécanismes d'amélioration seront discutés. Enfin, l'application de cette réaction à la réalisation de transistors performants sera abordée.

3.2.1 Leviers d'amélioration

Figure 3.9

Principe de la sélectivité du couplage NT-diazonium : l'arylradical électrophile réagit plus vite avec les nanotubes métalliques qui sont plus nucléophiles que les semiconducteurs.



La figure 3.9 représente le diagramme des niveaux d'énergie expliquant la sélectivité de la réaction NT-diazonium tel que déterminé au chapitre 2. En effet, d'après la théorie des orbitales frontières, plus la HOMO est proche en énergie de la SOMO plus la réaction sera facile. Il existe donc deux leviers principaux pour améliorer la sélectivité : la stabilisation de l'arylradical (diminution de la SOMO) ou la maximisation de la différence entre les HOMO des m-NT et celle des sc-NT.

Le premier levier consiste donc à stabiliser l'arylradical, pour cela le groupement R en *para* a été modifié et nous verrons l'effet de ce groupement sur la sélectivité observée. Dans le cas du deuxième levier, il faut voir que ce diagramme orbitalaire est une vision statique de la réaction cinétiquement déterminante pour la sélective. En effet, en dynamique, nous voyons que la deuxième étape de propagation (Fig 3.10), la réduction du diazonium en arylradical principalement réalisée par les m-NT, diminue la nucléophilie (HOMO) des m-NT plus que celle des sc-NT. Ce phénomène induit donc une perte de sélectivité au cours de la réaction. Donc le deuxième levier d'amélioration consistera à essayer de garder constante au cours de la réaction la différence de nucléophilie entre les m-NT et les sc-NT. Pour cela, il faudra rendre la deuxième étape de propagation non sélective pour les m-NT. Dans cette partie, nous allons donc discuter ces deux leviers d'amélioration et nous développerons les solutions envisagées pour activer ces leviers.

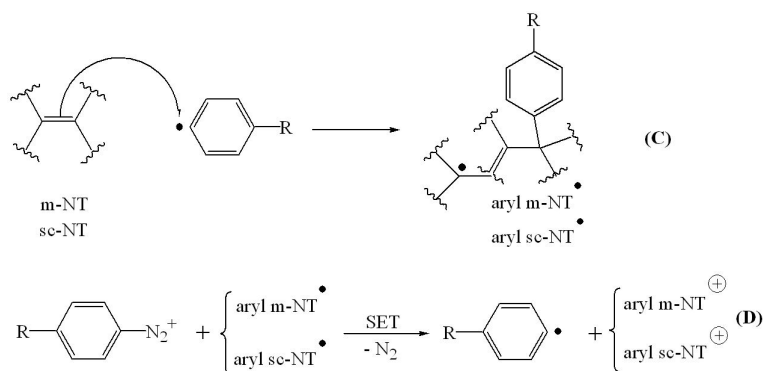


Figure 3.10

Les deux étapes de la phase de propagation : la réaction (C), l'étape sélective, consiste en l'addition de l'arylradical sur le nanotube et forme un arylNT radical où le radical peut être délocalisé. La réaction (D) régénère l'arylradical à partir du diazonium par un transfert à un électron de l'arylNT radical.

3.2.1.1 Stabilisation de l'arylradical

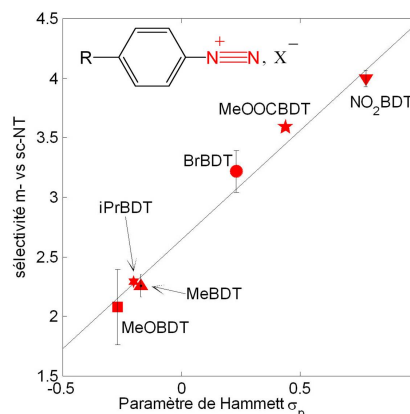
L'arylradical, issu de la réduction du diazonium, joue un rôle de premier plan dans la sélectivité de la réaction pour les nanotubes métalliques (m-NT). En effet, plus le radical sera stabilisé plus l'interaction entre la SOMO (orbitale mono-occupée la plus haute en énergie) de l'arylradical et la HOMO (orbitale la plus haute occupée) des m-NT sera accrue et la sélectivité sera donc augmentée.

Pour pouvoir stabiliser l'arylradical, il faut modifier le groupement R en *para* sur le diazonium. C'est ce que nous avons déjà réalisé dans notre étude sur l'origine de la sélectivité (cf 2.3.2). Les résultats obtenus (Fig 3.11) montrent que la sélectivité est augmentée avec un groupement R très attracteur comme $-\text{NO}_2$. L'augmentation reste cependant faible (facteur 2 au maximum). Si l'on regarde les diazoniums utilisés actuellement dans la littérature [50] pour des séparations métallique/semiconducteur, on remarque que c'est l'hydroxybenzenediazonium (HO-BDT) qui est fréquemment utilisé. Or, d'après notre expérience nous voyons que le groupement $-\text{OH}$, qui est presque similaire au groupement $-\text{OMe}$ pour la valeur de la constante σ_p , n'est pas le mieux adapté pour obtenir la meilleure sélectivité.

L'amélioration de la sélectivité par cette méthode est importante mais cependant il est à noter que le NO_2 -BDT, très réactif, induit beaucoup de réactions secondaires formant des sous-produits indésirables. De plus, la réaction est beaucoup plus rapide avec le NO_2 -BDT du fait de son potentiel redox élevé, ce qui accélère la deuxième étape de propagation. Tout ceci empêche de contrôler correctement la réaction. Enfin, en chimie, il n'existe pas de groupement stable plus attracteur que $-\text{NO}_2$ ce qui signifie que l'amélioration de la sélectivité est limitée à la valeur de sélectivité obtenue avec le groupement $-\text{NO}_2$, une valeur encore trop faible pour d'éventuelles applications.

Figure 3.11

Amélioration de la sélectivité par stabilisation de l'arylradical : la sélectivité de la réaction a été déterminée pour différents groupements R sur le diazonium. L'intact électronique de ces groupements sur le cycle aromatique est caractérisé par la constante de Hammett σ_p .



3.2.1.2 Augmentation de la nucléophilie des nanotubes métalliques

L'autre levier possible d'amélioration de la sélectivité est l'augmentation de la différence de nucléophilie entre les nanotubes métalliques (m-NT) et les semiconducteurs (sc-NT) puisque l'étape cinétiquement déterminante pour la sélectivité est l'addition de l'arylradical sur les NT qui sont alors nucléophiles. Pour cela, il faut donc augmenter la nucléophilie des m-NT.

Comme nous l'avons vu précédemment, pour améliorer la sélectivité du couplage NT-diazonium, il faut rendre la deuxième étape de propagation non sélective pour que la différence de nucléophilie selon le type électronique reste constante tout au long de la réaction. Dans le reste de ce chapitre, nous allons exposer les différentes méthodes utilisées pour rendre la deuxième étape de propagation non sélective et nous essayerons d'en expliquer les mécanismes.

3.2.2 Réducteur

La première méthode envisagée pour rendre la réduction du diazonium non sélective a été d'ajouter dans le milieu un réducteur. Deux types de réducteur ont été utilisés : des réducteurs classiques de la chimie tel que l'ion iodure ou l'ion thiosulfate mais aussi un nouveau réducteur, le nanotube de carbone de petit diamètre (HiPco).

3.2.2.1 Les réducteurs chimiques

Pour améliorer la sélectivité du couplage NT-diazonium, nous avons ajouté un réducteur chimique dans le milieu réactionnel. Deux réducteurs ont été utilisés : le thiosulfate de sodium et l'iodure de sodium. Les figures 3.12 montrent les courbes maîtresses de la sélectivité de la réaction avec ou sans réducteur. Il apparaît clairement que la sélectivité de la réaction est améliorée. Dans le cas de l'iodure de sodium il est difficile de déterminer une valeur pour la sélectivité. Mais, pour le thiosulfate de sodium, une sélectivité de 16 a été déterminée. Cette valeur est à comparer avec la sélectivité du diazonium Br-BDT seul de 3,2. L'ajout d'un réducteur permet donc de multiplier la sélectivité par un facteur 5.

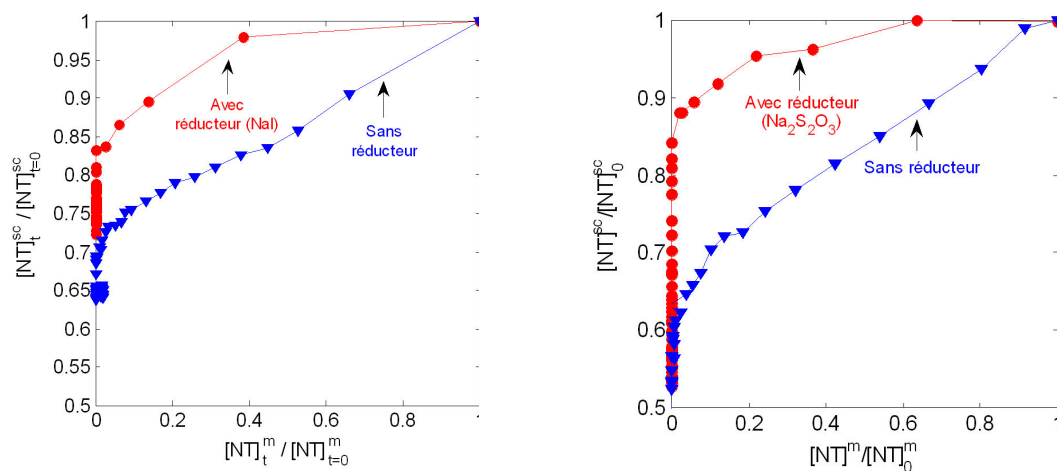


Figure 3.12

Illustration de l'amélioration de la sélectivité grâce à l'ajout d'un réducteur. La figure de gauche compare l'évolution de la concentration en sc-NT en fonction de celle des m-NT pour le diazonium NO₂-BDT seul (triangle) et pour le diazonium avec de l'iodure de sodium (rond). Les conditions de la réaction étaient $[NT] = 14$ mg/L, $[NO_2\text{-BDT}] = 100$ μ M et $[NaI] = 100$ mM. La figure de droite compare l'évolution de la concentration en sc-NT en fonction de celle des m-NT pour le diazonium Br-BDT seul (triangle) et pour le diazonium en présence de thiosulfate de sodium (rond). Les conditions de la réaction étaient $[NT] = 21.5$ mg/L, $[Br\text{-BDT}] = 1$ mM et $[Na_2S_2O_3] = 100$ mM. Les courbes avec et sans réducteur sont comparées pour une même $[NT]$ et une même concentration en diazonium.

Peu d'expériences sur ce sujet ont été réalisées, donc tous ces résultats sont à prendre comme des premiers essais et les discussions des résultats comme des hypothèses.

Pour comprendre le mécanisme d'amélioration de la sélectivité par l'ajout d'un réducteur, il faut regarder les modifications que cela provoque sur la cinétique de la réaction. La première de ces modifications est l'accélération de la vitesse de réaction (Chap. 2 Fig 2.31). Or, nous avons vu précédemment que l'étape la plus lente de la réaction NT-diazonium était la réduction du diazonium en arylradical. L'accélération de la réaction en présence de réducteur nous indique que le réducteur permet principalement de créer des arylradicaux en solution. La deuxième modification que l'on observe est la disparition du second mode cinétique pour les sc-NT en présence de réducteur. Les figures 3.13 montre bien que lorsque les m-NT sont totalement fonctionnalisés, il n'y a pas de changement dans la cinétique des sc-NT. En effet, les seuls changements observés sur les cinétiques des sc-NT sont dus à la fin de la réaction. Les m-NT ne catalysent donc plus la réaction sur les sc-NT puisqu'ils ne sont plus les meilleurs réducteurs en solution. Ceci indique bien que la réduction sélective du diazonium par les m-NT diminue la sélectivité de la réaction.

Concernant le mécanisme de la réaction, nous n'avons pas fait d'étude pour essayer de déterminer les ordres partiels de réaction. En effet, nous ne savons pas si, en pré-

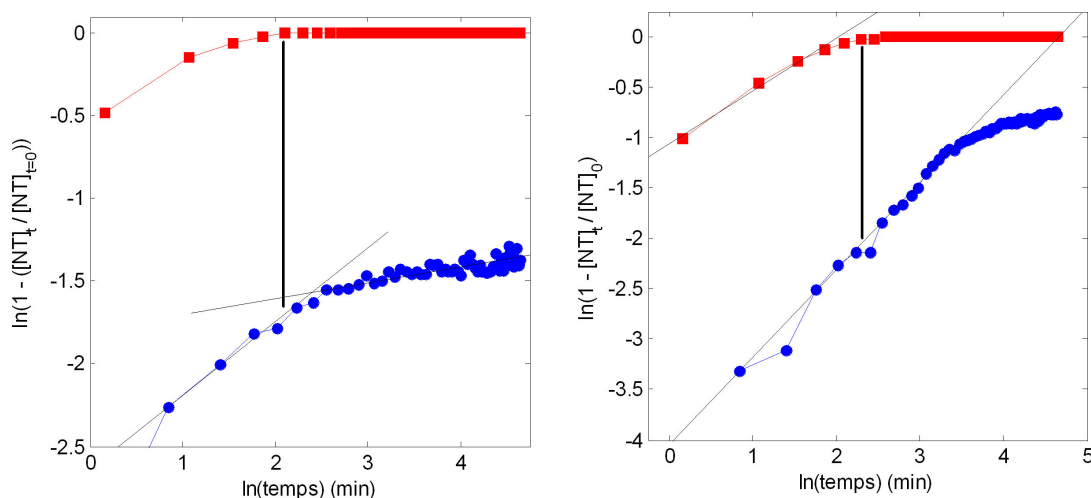


Figure 3.13

Logarithme des cinétiques de réaction des m-NT et sc-NT en présence de réducteur La figure de gauche montre l'évolution du logarithme de la concentration en m-NT (carré) et en sc-NT (rond) en fonction du logarithme du temps pour les conditions de réaction : $[NT] = 14 \text{ mg/L}$, $[NO_2\text{-BDT}] = 100 \mu\text{M}$ et $[NaI] = 100 \text{ mM}$. La figure de droite montre l'évolution du logarithme de la concentration en m-NT (carré) et en sc-NT (rond) en fonction du logarithme du temps pour les conditions de réaction : $[NT] = 21.5 \text{ mg/L}$, $[Br\text{-BDT}] = 1 \text{ mM}$ et $[NaS_2O_3] = 100 \text{ mM}$.

sence de réducteur, la réaction reste une réaction radicalaire en chaîne. En effet, la création d'arylradicaux en solution peut transformer le mécanisme en chaîne en une simple réaction bimoléculaire. Des études complémentaires seraient donc à faire pour pouvoir connaître le mécanisme du couplage NT-diazonium dans ces conditions. Il serait également nécessaire de refaire les expériences avec d'autres réducteurs pour pouvoir essayer de déterminer une valeur limite de potentiel redox pour la création d'arylradicaux à partir d'un diazonium pour nos conditions expérimentales (en milieu aqueux). Ces résultats nous permettent surtout de montrer que de l'ajout d'un réducteur permet d'augmenter drastiquement la sélectivité de la réaction. L'ajout de ce réducteur fait que les m-NT ne sont plus les meilleurs réducteurs dans le milieu réactionnel et donc qu'ils n'effectuent plus la réduction du diazonium en arylradical. Cette observation confirme bien la prédiction faite à partir de notre modèle. Du point de vue de l'application de cette méthode pour la séparation des nanotubes selon leurs types électroniques, la réaction en présence de réducteur est trop rapide et donc difficile à contrôler. De plus, d'un point de vue stratégique, l'utilisation de réducteur permettant la création d'arylradicaux a déjà été brevetée au CEA pour des applications de fonctionnalisation de surface [163]. Nous verrons par la suite une autre méthode qui répond mieux aux pré-requis pour une application industrielle et qui de plus n'avait jamais été brevetée.

3.2.2.2 Un nouveau type de réducteur : les nanotubes de carbone de petits diamètres

Dans le chapitre 2, nous avons vu que le couplage NT-diazonium est sélectif pour les gros diamètres surtout dans le cas des sc-NT. Dans le cas des m-NT, une évolution non linéaire de la sélectivité en fonction du diamètre des nanotubes est observée. En effet, il semble n'avoir aucune sélectivité de la réaction pour des nanotubes de petits diamètres ($d < 1.36$ nm) alors que pour des diamètres supérieurs une très forte dépendance de la vitesse de réaction selon le diamètre est observée. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait que les m-NT de petits diamètres sont plus réducteurs que les gros et donc que les nanotubes de petits diamètres sont les plus aptes à effectuer la deuxième étape de propagation et seront donc moins fonctionnalisés que les gros diamètres.

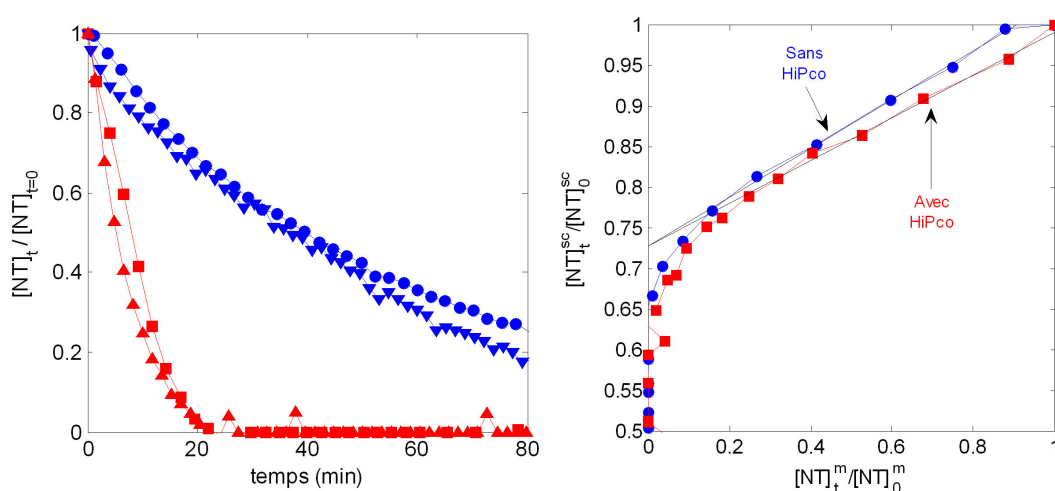


Figure 3.14

Effet de l'ajout de nanotubes de petits diamètres (HiPco) sur la cinétique et la sélectivité du couplage NT-diazonium. La figure de gauche montre les évolutions des concentrations en nanotubes métalliques en présence (triangle) et en l'absence de HiPco (carré) et en nanotubes semiconducteurs avec (triangle inversé) et sans HiPco (rond) en fonction du temps. La figure de droite compare les courbes maîtresses illustrant la sélectivité de la réaction en présence ou non de HiPco.

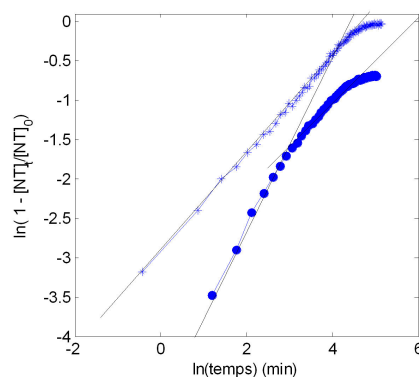
En partant de cette hypothèse, des nanotubes de plus petits diamètres (HiPco 0.7 à 1.1 nm) que les nanotubes utilisés (Nanoledge 1.2 à 1.4 nm) ont été ajoutés dans le milieu réactionnel pour regarder leur influence sur la cinétique de réaction et surtout la sélectivité.

Les figures 3.14 montrent l'effet de cet ajout sur la sélectivité et les cinétiques de la réaction. Nous voyons que la sélectivité est presque inchangée si ce n'est une légère augmentation. Dans le cas des cinétiques, nous observons des effets différents selon le type électronique des nanotubes de carbone. En effet, la vitesse initiale des m-NT est augmentée en présence des HiPco alors que celle des sc-NT reste inchangée. C'est cet

effet qui provoque donc la légère augmentation de la sélectivité. Dans le cas des sc-NT, la seule modification apportée par la présence des HiPco est la disparition du point d'inflexion de la courbe qui apparaît au moment où l'absorbance des m-NT devient nulle. Ce phénomène est confirmé sur les logarithmes des cinétiques des sc-NT en présence ou non des HiPco (Fig 3.15).

Figure 3.15

Illustration de la disparition du second mode cinétique des semiconducteurs. Le logarithme de la concentration relative en NT fonctionnalisés est tracé en fonction du logarithme du temps. Les cinétiques de réaction sans HiPco des sc-NT (rond) ont été réalisées avec une concentration en NT de 24 mg/L et une concentration en BrBDT de 5 mM. Les cinétiques de réaction avec HiPco des sc-NT (étoile) ont été réalisées avec une concentration en NT de 21 mg/L, une concentration en BrBDT de 5 mM et une concentration en HiPco de 3mg/L.

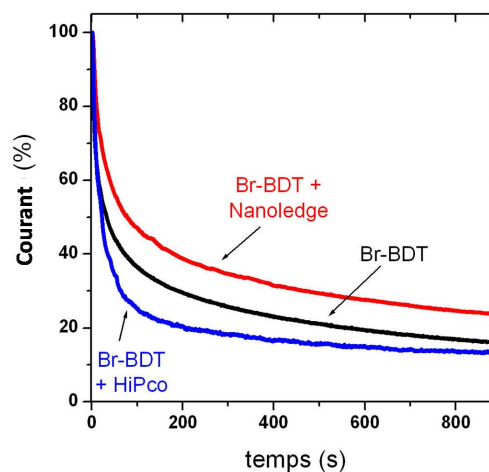


En effet, en présence des HiPco, il y a disparition du second mode cinétique des sc-NT. Toutes ces observations nous indiquent donc que les nanotubes de carbone de petits diamètre (HiPco) peuvent servir de réducteur pour catalyser l'addition de l'arylradical sur les sc-NT et ainsi remplacer les nanotubes de carbone (Nanoledge) dans la seconde étape de propagation. Par contre, il est difficile de savoir s'il y a une forte compétition entre les nanotubes Nanoledge et les HiPco. Pour cela, une expérience a été réalisée et consiste à regarder l'évolution du courant à travers un réseau de nanotubes de carbone sous l'effet de la fonctionnalisation par un diazonium (Br-BDT) via le dépôt d'une goutte sur le dispositif. Plusieurs conditions ont été étudiées tel que l'ajout de nanotubes de carbone Nanoledge ou HiPco dans la goutte avec le diazonium.

La figure 3.16 permet de consolider les interprétations faites précédemment. Cette figure montre dans un premier temps que la fonctionnalisation d'un tapis de nanotubes représentée par la diminution du courant est logiquement ralentie en présence de nanotubes Nanoledge en solution par rapport au diazonium seul. Ce résultat s'explique simplement par le fait qu'il y ait compétition entre les nanotubes de carbone déposés et ceux en solution pour la réaction avec le diazonium alors que, dans le cas des nanotubes de plus petits diamètres (HiPco), la fonctionnalisation des nanotubes déposés est accélérée comparée au diazonium seul. Cet effet tend donc à confirmer que les HiPco sont bien des catalyseurs de la réaction et de plus qu'ils ne sont pas en compétition avec les nanotubes de plus gros diamètres. Certes l'utilisation des HiPco comme réducteur ne permet pas d'augmenter significativement la sélectivité de la réaction envers les m-NT mais elle confirme bien les observations faites dans le chapitre précédent sur la sélectivité en diamètre de la réaction. Les nanotubes de petits diamètres sont donc de bons réducteurs alors que les nanotubes de gros diamètres sont plutôt de bons nucléophiles. Mais malheureusement, il

Figure 3.16

Effet de la fonctionnalisation par un diazonium en présence de Nanoledge ou de HiPco d'un réseau de nanotubes de carbone sur sa conductivité. La résistance renormalisée d'un réseau est tracée en fonction du temps de réaction avec une goutte de solution aqueuse de Br-BDT (noir), d'un mélange de Nanoledge et de Br-BDT (rouge) et d'un mélange d'HiPco et de Br-BDT (bleu). La concentration en Br-BDT est identique dans tous les cas et est de 1 mM. La concentration en Nanoledge est de 24 mg/L et la concentration en HiPco est de 24 mg/L.



semble que l'ajout concerté de m-NT et de sc-NT de petits diamètres ne permettent pas d'augmenter la sélectivité comme dans le cas d'un réducteur classique.

3.2.2.3 Conclusions

En conclusion, nous avons vu que l'addition d'un réducteur permet d'améliorer de manière significative la sélectivité du couplage NT-diazonium envers les m-NT. En effet, comme prédit à partir du mécanisme de la réaction, la réaction devient encore plus sélective si l'on rend la deuxième étape de propagation non sélective envers les m-NT. Le réducteur génère des arylradicaux à la place des m-NT ce qui permet d'éviter la diminution de la nucléophilie des m-NT. Malheureusement, le réducteur génère trop rapidement des radicaux ce qui rend la réaction dure à contrôler, donc difficilement applicable industriellement et brevetable. De plus, cette méthode de génération de radicaux à partir d'un diazonium à l'aide d'un réducteur est déjà brevetée au CEA pour la fonctionnalisation de surface [163]. Néanmoins, il pourrait être intéressant d'étudier d'autres réducteurs pour comparer leur effet sur la sélectivité de la réaction.

Dans le cas des nanotubes de carbone de petits diamètres (HiPco), la réaction est beaucoup moins rapide qu'avec le réducteur mais l'amélioration sur la sélectivité est minime. Cette expérience a quand même permis de confirmer la sélectivité en diamètre observée dans le chapitre précédent et surtout d'identifier le rôle de chaque nanotubes dans une réaction chimique.

L'ajout d'un réducteur est une solution intéressante pour améliorer la réactivité du diazonium vis-à-vis de nanotubes de carbone ou tout type de matériaux mais pas pour des applications en fonctionnalisation sélective des nanotubes métalliques.

3.2.3 Un saut dans la sélectivité : l'ester de diazonium

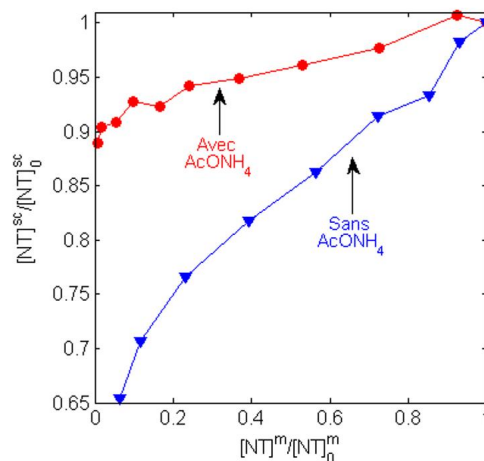
Comme nous venons de le voir, rendre la deuxième étape de propagation non sélective envers les m-NT permet d'améliorer significativement la sélectivité du couplage NT-diazonium. Au cours des nombreuses expériences que nous avons réalisées, nous avons observé que la présence d'une base de Lewis permet d'augmenter la sélectivité de la réaction envers les nanotubes métalliques. Dans un premier temps, nous exposerons les résultats obtenus avec différentes bases de Lewis. Ensuite, nous essayerons de rationaliser ces résultats et de comprendre les modifications apportées sur le mécanisme de la réaction. Enfin, nous montrerons l'intérêt de la fonctionnalisation sélective pour la fabrication de transistors à effet de champ à base de nanotubes de carbone.

3.2.3.1 Formation d'un diazoester

Au cours de nos expériences, nous avons remarqué que la présence d'acides carboxyliques et du sel correspondant ou d'acides sulfoniques ou de sulfoxyde augmente de manière significative la sélectivité de la réaction NT-diazonium envers les m-NT. Ce phénomène a été pour la première fois observé en présence d'acétate d'ammonium. En effet, l'acétate d'ammonium avait pour but premier de tamponner le milieu réactionnel à un pH de 7. L'acétate d'ammonium (AcONH_4) est ajouté à la solution aqueuse de nanotubes de carbone.

Figure 3.17

Illustration de l'amélioration de la sélectivité du couplage NT-diazonium en présence d'acétate d'ammonium. La figure compare l'évolution de la concentration en sc-NT en fonction de celle des m-NT pour le diazonium Br-BDT (triangle) et pour le diazonium en présence d'acétate d'ammonium (rond). Les conditions de réaction étaient $[\text{NT}] = 12 \text{ mg/L}$, $[\text{Br-BDT}] = 5 \text{ mM}$ et $[\text{AcONH}_4] = 500 \text{ mM}$. Les courbes avec ou sans acétate d'ammonium sont comparées pour une même $[\text{NT}]$ et une même concentration en diazonium.



La figure 3.17 montre les courbes maîtresses de la sélectivité du couplage NT-diazonium en présence ou non d'acétate d'ammonium. La figure montre clairement que la sélectivité est augmentée. D'autres expériences ont ensuite été réalisées avec différents diazoniums et surtout pour différentes concentrations en réactifs. Tous les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau 3.1.

La sélectivité est augmentée d'un facteur 2.5 pour le Br-BDT et d'un facteur 3 pour le NO_2 -BDT par la présence d'acétate d'ammonium. Nous voyons également que les valeurs de sélectivité sont faiblement dispersées pour le Br-BDT en fonction des concentrations en

Diazonium	Réactif additionnel	[Diazo] (mM)	[NT] (mg/L)	Sélectivité
Br-BDT		1	21	2.9
		2	21	3.0
		5	5	3.5
		5	10	3.4
		5	15	3.2
		5	21	3.2
		10	21	3.2
		10	21	3.1
		Moyenne : 3.2 ± 0.2		
Br-BDT	AcONH ₄ 0.5 M	1	21	7.5
		2	21	8.3
		5	5	8.1
		5	10	9.6
		5	21	7.6
		10	21	8.5
		Moyenne : 8.3 ± 0.8		
NO ₂ -BDT		0.1	21	3.8
		0.5	21	3.6
		Moyenne : 3.7 ± 0.2		
NO ₂ -BDT	AcONH ₄ 0.5 M	0.1	21	7.1
		0.2	21	15.6
		0.2	10	11.6
		1	10	12.7
		Moyenne : 12 ± 3		

TABLE 3.1

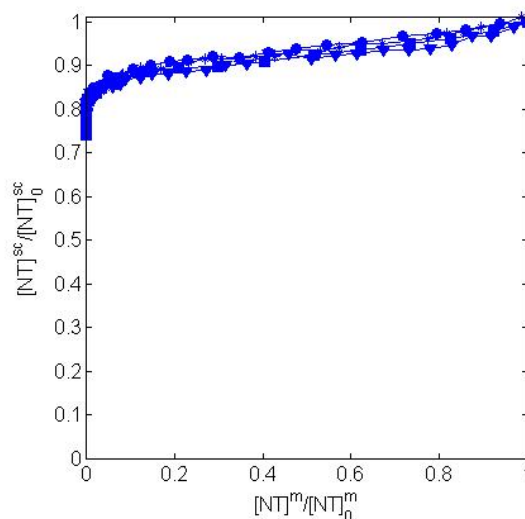
Comparaison de la sélectivité m- vs sc-NT du couplage NT-diazonium en présence ou non d'acétate d'ammonium pour deux diazoniums différents. Les nanotubes suspendus en solution aqueuse à l'aide de F127 à 2% en masse avec ou sans AcONH₄ réagissent avec le diazonium. Toutes ces paramètres expérimentaux sont décrits dans les colonnes 1 à 4. La sélectivité (colonne 5) est calculée à partir de la courbe maîtresse par la méthode décrite dans la partie 2.3.2.

réactifs. La figure 3.18 montre en effet que comme dans le cas du diazonium seul (partie 2.3.2) la sélectivité est un paramètre qui ne dépend pas des concentrations en réactifs.

Nous avons regardé l'effet sur la sélectivité de l'ajout d'acide acétique au milieu réactionnel. La sélectivité est également améliorée dans ce cas avec une valeur de 9.5 ce qui signifie que c'est l'acétate qui est responsable de cette amélioration. D'autres acides carboxyliques ont alors été testés. Mais cette fois-ci, l'acide carboxylique est préincubé avec le diazonium pendant un certain temps avant l'ajout du diazonium dans la solution aqueuse de nanotubes de carbone. En effet, nous pensions que l'acide carboxylique devait interagir d'une certaine manière avec le diazonium plutôt qu'avec les nanotubes de carbone. Tous les résultats obtenus, pour un même diazonium NO₂-BDT, sont récapitulés

Figure 3.18

Courbes maîtresses en présence d'acétate d'ammonium : l'évolution de la concentration en sc-NT (940 nm) est tracée en fonction de l'évolution de la concentration en m-NT (688 nm) pour différentes concentrations en BrBDT : 1 mM (étoile), 2 mM (triangle), 5 mM (rond) et 10 mM (carré). La concentration en NT de 20 mg/L est la même pour toutes les expériences ainsi que celle en AcONH_4 de 0.5 M.



dans le tableau 3.2.

Réactif additionnel	[NO ₂ -BDT] (mM)	[NT] (mg/L)	Temps d'incubation (min)	Sélectivité
Diazonium seul	0.1	21		3.83
	0.5	21		3.62
Acide acétique 0.43M	0.1	21		9.5
Acide oxalique 50 mM	0.1	13	10	6.4
Acide lactique 0.37 M	0.1	21	1	12.2
	0.1	21	5	11.8
	0.1	13	10	7.2
				10 ± 3
Acide méthoxyacétique 50mM	0.1	21	10	8.3
Acide trifluoroacétique 50 mM	0.1	24	5	11.1
	0.1	24	10	12.8
	0.1	24	30	9.6
	0.5	57	20	12.7
	1	57	20	11.4
	1.5	57	20	10.2
				11.3 ± 0.5

TABLE 3.2

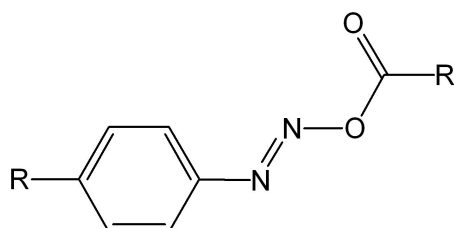
Sélectivité m- vs sc-NT du couplage NT-diazonium en présence d'acides carboxyliques. Les nanotubes suspendus en solution aqueuse à l'aide de F127 à 2% en masse réagissent avec le NO₂-BDT qui a été préincubé avec un acide carboxylique pendant un temps donné. Toutes ces paramètres expérimentaux sont décrits dans les colonnes 1 à 4. La sélectivité (colonne 5) est calculée à partir de la courbe maîtresse par la méthode décrite dans la partie 2.3.2.

Les résultats montrent que la préincubation du diazonium avec un acide carboxylique

permet d'augmenter significativement la sélectivité de la réaction. Cet effet vient confirmer les observations faites précédemment. Selon nous, cette amélioration est dû au fait qu'un diazonium en présence de la base conjuguée d'un acide carboxylique peut former un ester de diazonium (Fig 3.19). Cette espèce a déjà été observée et décrite dans la littérature par Kühling [164] et il semble que ce soit cette espèce qui est responsable de l'amélioration de la sélectivité. Dans notre cas, nous avons même pu isoler et analyser par spectroscopie infrarouge un ester de diazonium formé à partir du Br-BDT et du TFA. Les deux espèces sont mélangées dans l'eau et l'ester est extrait de la phase aqueuse à l'aide de dichlorométhane. Le solvant est ensuite évaporé et le solide orangé obtenu est analysé par spectroscopie infra-rouge.

Figure 3.19

Formule développée d'un ester de diazonium. Cet ester est formé par interaction entre un diazonium et un ion acétate.

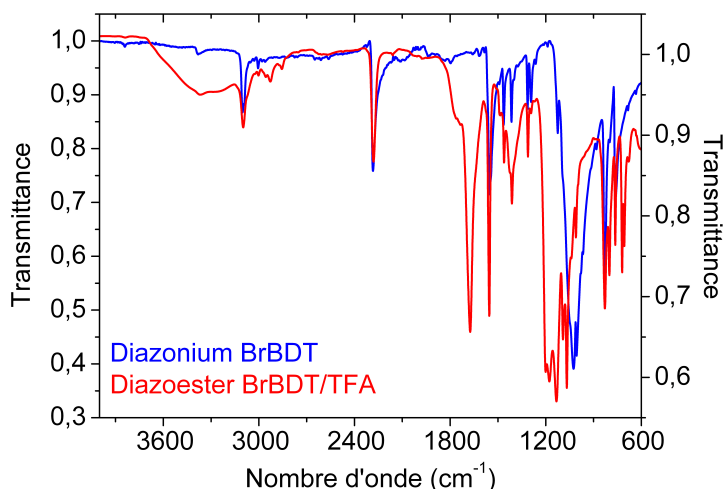


La figure 3.20 compare les spectres infrarouge du Br-BDT et de son ester formé avec le TFA. Dans les deux cas, la bande à 2283 cm^{-1} caractéristique de la liaison diazote $\text{N}=\text{N}$ est présente. Les différences majeurs sont, pour le diazoester, la disparition de la bande à 1000 cm^{-1} relative à la liaison B-F , l'apparition d'une bande intense à 1674 cm^{-1} d'une liaison $\text{C}=\text{O}$ et des bandes à 1200 et 1125 cm^{-1} d'une liaison C-O ester. L'infrarouge montre que le diazoester existe bien dans nos conditions de réaction et que c'est une espèce chimique isolable.

Dans une autre partie, nous tenterons de comprendre les modifications apportées par cette molécule dans le mécanisme de couplage NT-diazonium et surtout de comprendre comment elle permet d'améliorer la sélectivité.

Figure 3.20

Spectres infrarouge du Br-BDT et son ester formé avec l'acide trifluoroacétique.



Au niveau des paramètres influençant la sélectivité, nous voyons que le pH a un léger effet peut-être dû au fait qu'en milieu acide nous favorisons la formation du diazoester comparée à celle de l'anhydride de diazonium mais aussi au fait que la réaction soit ralentie en milieu acide et donc nous favorisons le produit cinétique de la réaction, les m-NT fonctionnalisés. Par ailleurs, il semble qu'il n'y ait pas d'influence du temps d'incubation du diazonium avec l'acide carboxylique sur la sélectivité. En effet, les variations de sélectivité en fonction du temps d'incubation ne semblent pas avoir de schéma logique et doivent plutôt être attribuées à la précision de la mesure de la sélectivité sur certaines données.

3.2.3.2 Rôle de la nature de l'acide

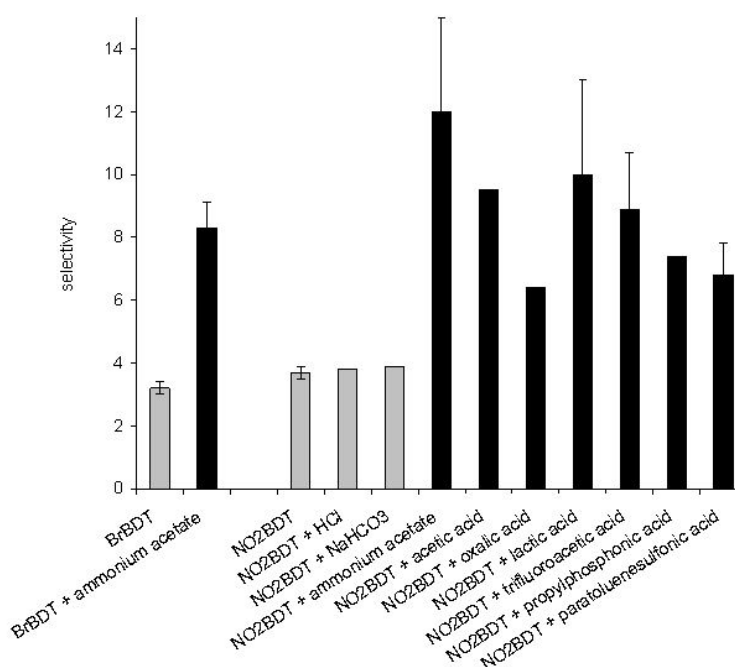


Figure 3.21

Récapitulatif sous forme d'histogramme des sélectivités obtenues pour différents diazoesters et pour le diazonium dans différentes conditions de pH. Une barre d'incertitude montre la précision sur la mesure de la sélectivité dans chaque expérience.

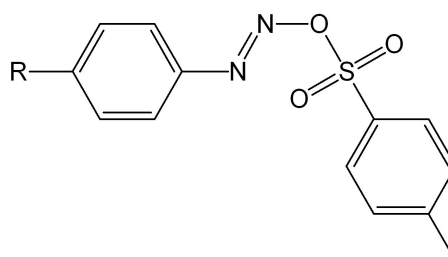
La figure 3.21 récapitule les différents acides utilisés dans nos expériences. Au vu des résultats obtenus, nous pouvons nous interroger sur le rôle de la nature de l'acide pour former le diazoester sur la sélectivité. Dans le cas des acides carboxyliques, il est difficile de dégager des résultats une tendance générale. En effet, les acides utilisés sont vraiment très différents entre eux. Lorsque l'on regarde l'évolution de la sélectivité en fonction de leur pK_A , il n'apparaît pas de lien entre ces paramètres et la sélectivité observée. Par

contre, si l'on s'intéresse à l'influence du groupement R' (Fig 3.19) pour une même famille d'acide carboxylique (acide acétique, trifluoroacétique et méthoxyacétique), nous voyons que la sélectivité semble être meilleure avec un groupement inductif attracteur -CF₃. Nous reviendrons plus tard sur cet effet lors de la discussion du mécanisme de la réaction avec l'ester de diazonium.

Nous avons également étudié l'effet sur la sélectivité de l'ajout dans le milieu réactionnel d'acide *p*-toluènesulfonique. Comme pour les acides carboxyliques, la présence d'acide *p*-toluènesulfonique permet d'augmenter la sélectivité du couplage NT-diazonium envers le nanotube métallique mais dans une moindre mesure. On peut également supposer qu'en présence d'acide *p*-toluènesulfonique qu'il ait formation d'un sulfo-ester de diazonium (Fig 3.22). Il semble que la nature de l'acide a une influence sur la sélectivité de la réaction.

Figure 3.22

Formule développée d'un sulfoester de diazonium. Cet ester est formé par interaction entre un diazonium et la base conjuguée de l'acide *p*-toluènesulfonique.



Il est possible d'expliquer cette influence grâce à la théorie HSAB (pour « Hard Soft Acid Base ») de Pearson [165]. Cette théorie permet de prédire l'interaction entre une base de Lewis (nucléophile) et un acide de Lewis (électrophile). Les nucléophiles sont classés en deux catégories : les bases dures et les bases molles, selon différents critères tels que l'électronégativité, la polarisabilité et l'énergie des orbitales vides. Les électrophiles sont eux-aussi classés en deux catégories : les acides durs et les acides mous. La théorie de Pearson dit que les acides durs interagissent préférentiellement avec les bases dures et les acides mous avec les bases molles.

Le diazonium et plus particulièrement le NO₂BDT est décrit dans la littérature comme un acide de Lewis dur [166]. D'après la classification de Pearson, l'ion acétate est une base de Lewis plus dure que l'ion sulfonate. Le diazonium interagit donc plus fortement avec l'acétate qu'avec le sulfonate pour former un diazoester, et c'est justement avec les acides carboxyliques que nous obtenons les meilleures sélectivités. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'il y a moins de diazonium libre en présence d'acides carboxyliques qu'en présence d'acides sulfoniques. Or, c'est la présence de diazonium libre qui diminue la sélectivité de la réaction.

Pour avoir une sélectivité optimum, il faut donc coupler un diazonium avec une base dure de Lewis. Cette observation est confirmée par la forte sélectivité observée en présence de diméthylsulfoxyde qui est une base dure de Lewis (Fig 3.21).

En conclusion, la formation d'un complexe acide/base de Lewis entre le diazonium et une base de Lewis telle qu'un ion acétate, sulfonate ou du sulfoxyde permet d'améliorer significativement la sélectivité du couplage envers les m-NT. Tous les résultats obtenus ont fait l'objet d'un brevet [167]. L'utilisation de base de Lewis contrairement au cas des réducteurs était jusque là inconnue. De plus, cette méthode rassemble tous les pré-requis

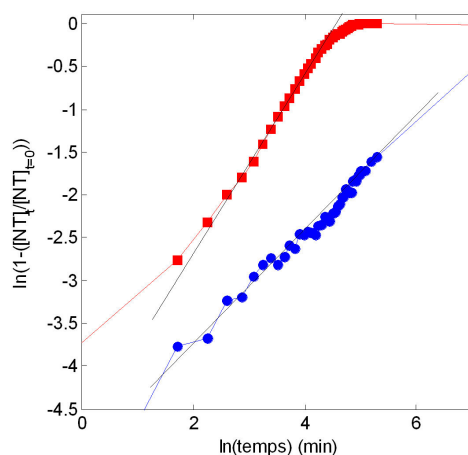
pour des applications industrielles. En effet, elle est simple d'utilisation, peu onéreuse, efficace et itérative. Dans la suite de ce chapitre, nous allons essayer de comprendre l'effet du complexe diazonium-base de Lewis sur le mécanisme de la réaction et d'expliquer l'augmentation de la sélectivité.

3.2.3.3 Compréhension de l'effet de la base de Lewis sur le mécanisme

Nous venons de voir que l'utilisation d'une base de Lewis permet d'améliorer la sélectivité. Cette base peut être un ion acétate, un ion sulfonate ou un sulfoxyde. Dans l'étude mécanistique suivante, nous ne nous sommes intéressé qu'à l'acétate d'ammonium et la base conjuguée de l'acide trifluoroacétique (TFA). En effet, ces deux bases de Lewis ont été préférée car elles donnent de très bons résultats et sont simples d'utilisation..

Figure 3.23

Cinétiques de réaction en présence de diazoester sous forme de loi de puissance. Le logarithme de la concentration relative en NT fonctionnalisés est tracé en fonction du logarithme du temps. Les cinétiques de réaction des m-NT (carré) et des sc-NT (rond) ont été réalisées avec une concentration en NT de 24 mg/L, une concentration en Br-BDT de 1 mM et une concentration en acétate d'ammonium de 0.5 M.



Connaissant l'effet du diazoester sur la sélectivité, nous avons voulu savoir quel était l'effet de ce diazoester sur le mécanisme de réaction. Dans ce but, nous avons réalisé une étude cinétique de la réaction avec le Br-BDT en présence d'acétate d'ammonium. Les cinétiques de réaction en présence du diazoester suivent comme dans le cas du diazonium seul une loi de puissance (Fig 3.23). Nous pouvons donc appliquer le même modèle cinétique. Nous supposons donc que, comme dans le chapitre 2, la vitesse de la réaction est de la forme suivante :

$$V' = k'[BDT]^{d'}[NT]^{n'} \quad (3.4)$$

où [BDT] et [NT] sont les concentrations respectives en tétrafluoroborate de benzenediazonium (BDT) assimilée à la concentration en diazoester étant donné l'excès de base de Lewis dans le milieu réactionnel (au minimum 1 BDT pour 50 base de Lewis) et en nanotubes de carbone, k' est la constante de vitesse de réaction et d' et n' sont les ordres partiels de réaction. Nous allons ensuite chercher à déterminer ces ordres partiels de réaction pour savoir quel est le mécanisme de la réaction en présence de diazoester.

Les figures 3.24 représentent la détermination de l'ordre partiel de réaction du diazonium par deux méthodes différentes : la méthode de Van't Hoff et la méthode des temps

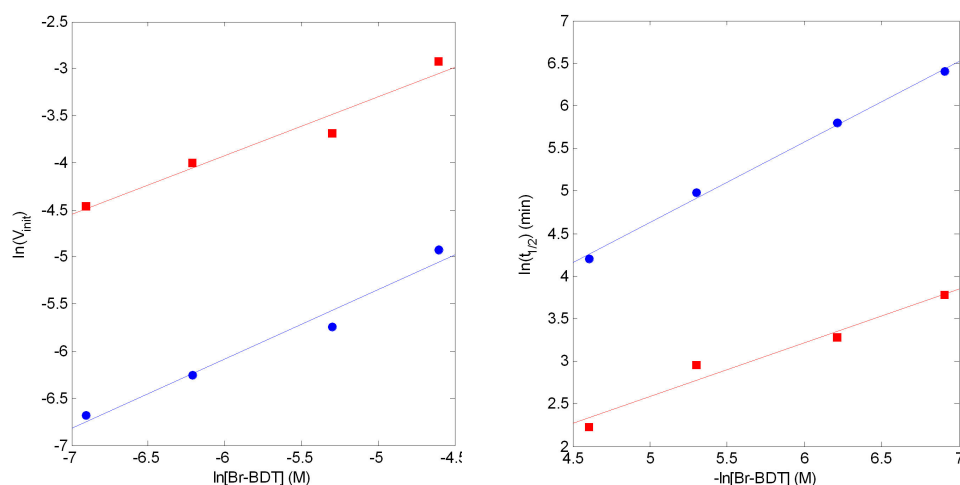


Figure 3.24

Détermination de l'ordre partiel de réaction d' par la méthode de Van't Hoff et par la méthode des temps de demi-réaction. La figure à gauche représente le logarithme de la vitesse initiale de la réaction des m-NT (carré) et des sc-NT (rond) en fonction du logarithme de la concentration initiale en Br-BDT (1, 2, 5 et 10 mM) où le coefficient directeur de la droite obtenu correspond à l'ordre de réaction partiel pour le diazonium. La figure à droite représente le logarithme du temps de demi-réaction des m-NT (carré) et des sc-NT (rond) en fonction du logarithme de la concentration initiale en Br-BDT. Les expériences ont toutes été réalisées à une concentration en NT de 24 mg/L et d'acétate d'ammonium de 0.5M à 27 °C.

de demi-réaction. Nous voyons qu'il y a une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et notre modèle cinétique. Tous les ordres partiels de réaction sont récapitulés dans le tableau suivant (Tableau 3.3). Dans le cas des m-NT, les résultats obtenus par la

	Br-BDT		
	Van't Hoff	$t_{1/2}$	$t_{1/4}$
m-NT data	0.62 (R = 0.97)	0.63 (R = 0.98)	0.66 (R = 0.98)
sc-NT data	0.74 (R = 0.98)	0.95 (R = 0.998)	0.73 (R = 0.997)

TABLE 3.3

Les ordres partiels de réaction du diazonium (d') Les valeurs sont déterminées par plusieurs méthodes (Van't Hoff, $t_{1/2}$ et $t_{1/4}$ pour le couplage de NT avec le diazonium Br-BDT en présence d'acétate d'ammonium.

méthode de Van't Hoff et la méthode des $t_{1/2}$ sont similaires alors que dans le cas des sc-NT ils sont totalement différents. En effet, la méthode des V_{init} donne un ordre de réaction d' fractionnaire à partir des données cinétiques des sc-NT pendant que la méthode des

$t_{1/2}$ donne un ordre d' proche de 1.

Br-BDT			BrBDT + AcONH ₄ (0.5 M)		
Concentration	$t_{1/2}$ m-NT	$t_{1/2}$ sc-NT	Concentration	$t_{1/2}$ m-NT	$t_{1/2}$ sc-NT
1 mM	19 min	145 min	1 mM	44 min	602 min
2 mM	8.8 min	50 min	2 mM	26 min	330 min
5 mM	7.7 min	32 min	5 mM	19 min	145 min
10 mM	4.8 min	18.5 min	10 mM	9.3 min	67 min

TABLE 3.4

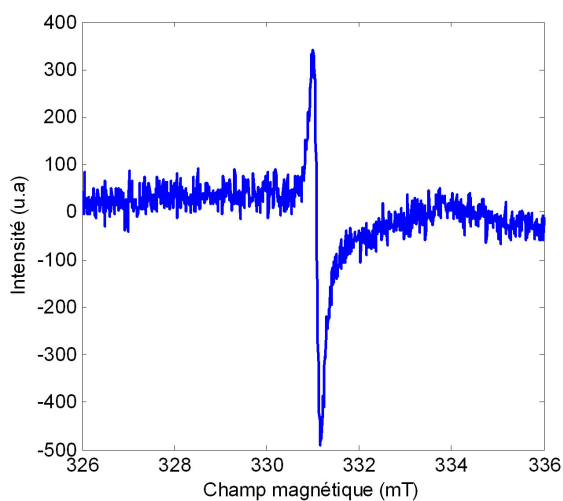
Valeurs des temps de demi-réaction pour le Br-BDT et pour le diazoester formé entre le Br-BDT et l'AcONH₄ à différentes concentrations en Br-BDT. Tous les temps de demi-réaction sont déterminés à partir des cinétiques de réaction pour une même concentration en nanotubes de carbone de 24 mg/L.

Pour vérifier si ce phénomène était dû à la présence du diazoester nous avons également déterminé l'ordre de réaction avec les $t_{1/4}$. Dans ce cas-ci, nous retrouvons une bonne concordance entre les deux méthodes. Cette différence entre l'ordre de réaction d' déterminé avec les $t_{1/2}$ et celui avec les $t_{1/4}$ est dû au fait qu'à $t_{1/2}$ la concentration en diazoester n'est pas proche de la concentration initiale en BDT. En effet, avec le diazoester, la réaction est beaucoup plus lente (Tableau 3.4) donc à $t_{1/2}$, il y a beaucoup plus de BDT consommé dans des réactions secondaires. C'est pour cela que nous utilisons les $t_{1/4}$ ou l'approximation de la concentration en BDT est encore valable.

Donc, comme dans le cas du diazonium seul, l'ordre partiel de réaction du diazonium est fractionnaire. Cela implique que le mécanisme en présence de diazoester est encore un mécanisme radicalaire en chaîne. L'ordre partiel des nanotubes n'a pu être déterminé par manque d'expériences. Par contre, la présence de radicaux sur les nanotubes a été détectée par résonance de spin électronique (RSE).

Figure 3.25

Mise en évidence du caractère radicalaire de mécanisme par résonance de spin électronique. Spectre RSE d'un mélange de nanotubes de carbone à 24 mg/L et de Br-BDT à 10 mM préalablement incubé avec du TFA à 50 mM.



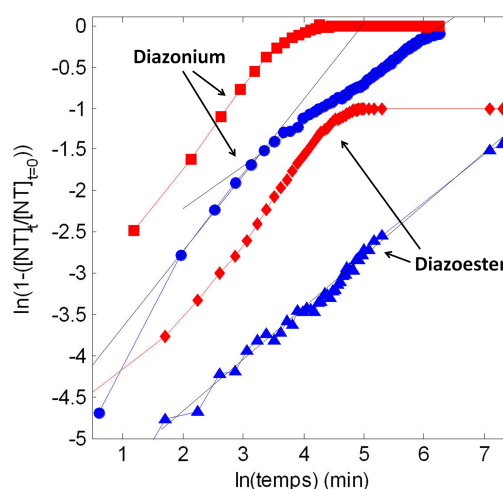
La figure 3.25 montre le signal RSE d'un mélange de nanotubes de carbone et de

NO_2 -BDT préincubé avec de l'acide trifluoroacétique en solution aqueuse de F127 à 2% en masse. Les cinétiques de réaction de ce mélange montre une sélectivité de 12.8 caractéristique de l'ester de diazonium. Dans le cas de l'ester, nous observons un signal fort en RSE avec un facteur g égal à 2.003. Cette valeur, identique à celle d'un mélange de NT et d'un diazonium, correspond à un arylNT radical.

Toutes ces observations confirment que l'ester de diazonium ne modifie pas le mécanisme qui est toujours un mécanisme radicalaire en chaîne avec les mêmes étapes de propagation. Maintenant, nous allons nous intéresser aux différences entre la réaction avec le diazonium et celle avec l'ester de diazonium autre que l'augmentation de la sélectivité.

Figure 3.26

Disparition du second mode cinétique des sc-NT en présence de diazoester. Le logarithme de la concentration relative en NT fonctionnalisés est tracé en fonction du logarithme du temps. Les cinétiques de réaction des m-NT (losange) et des sc-NT (triangle) ont été réalisées avec une concentration en NT de 24 mg/L, une concentration en Br-BDT de 1 mM et une concentration en acétate d'ammonium de 0.5 M. Les cinétiques de réaction des m-NT (carré) et des sc-NT (rond) ont été réalisées avec une concentration en NT de 24 mg/L et une concentration en Br-BDT en 1 mM. Les courbes sont décalées d'une unité pour plus de clarté.



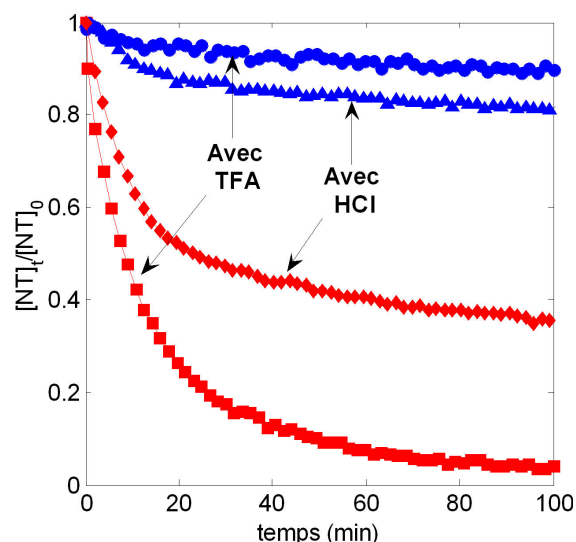
La première modification que nous avons observée est l'absence d'un second mode cinétique pour les nanotubes semiconducteurs. La figure 3.26 compare les cinétiques de réaction avec le diazonium seul et le diazoester dans des conditions expérimentales identiques. Cette figure montre que la cinétique des sc-NT en présence de diazoester ne présente pas de second mode cinétique. Cela signifie que les m-NT n'ont plus d'effet catalytique sur la fonctionnalisation des sc-NT. La deuxième étape de propagation, la réduction du diazonium en arylradical, devient donc non sélective envers les m-NT avec le diazoester. Ceci a pour effet, comme nous l'avons prédit, d'augmenter la sélectivité de la réaction.

La deuxième modification, déjà abordée précédemment (Tableau 3.4), est la diminution de la vitesse de réaction globale avec ajout d'acétate d'ammonium. Mais dans ce cas, il est difficile de dissocier l'effet tampon de l'acétate d'ammonium de l'effet du diazoester sur la vitesse de réaction. Pour cela, nous avons comparé les cinétiques de réaction d'un diazonium préincubé avec de l'acide chlorhydrique et d'un diazonium préincubé dans l'acide trifluoroacétique pour former un diazoester.

La figure 3.27 permet de voir seulement l'effet du diazoester sur les cinétiques de réaction. La présence du diazoester augmente la vitesse de réaction des m-NT mais diminue celle des sc-NT ce qui se traduit par une augmentation de la sélectivité.

Figure 3.27

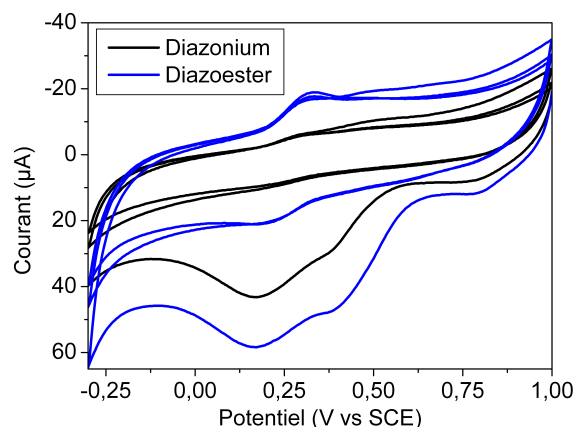
Cinétiques de réaction d'un diazonium et d'un diazoester à pH identique. Les cinétiques de réaction des m-NT (carré) et des sc-NT (rond) sont réalisées avec une concentration en NT de 24 mg/L, une concentration en NO₂-BDT de 100 μM et une concentration en acide trifluoroacétique de 50 mM. Les cinétiques de réaction des m-NT (losange) et des sc-NT (triangle) sont réalisées avec une concentration en NT de 24 mg/L, une concentration en NO₂-BDT de 100 μM et une concentration en acide chlorhydrique de 50 mM.



A partir de ces observations, nous savons que la deuxième étape de propagation n'est plus sélective envers les m-NT et que les m-NT sont fonctionnalisés plus vite en présence du diazoester. Ceci semble dire que les sc-NT sont désormais capable de réduire le diazoester en arylradical qui va ensuite réagir sélectivement avec les m-NT. La différence de nucléophilie entre les m-NT et les sc-NT reste donc constante au cours de la réaction. Pour vérifier l'hypothèse que les sc-NT sont capables de réduire le diazoester, nous avons comparé par électrochimie les potentiels de réduction du diazonium et du diazoester.

Figure 3.28

Illustration de l'influence du diazoester sur le potentiel de réduction du diazonium. La figure compare la voltammétrie cyclique d'une solution aqueuse de NO₂-BDT à 10 mM en présence de 100 mM d'acide chlorhydrique (en noir) et celle d'une solution aqueuse de NO₂-BDT à 10 mM en présence de 100 mM d'acide trifluoroacétique (en bleu). Dans chacune des solutions, un électrolyte, le chlorure de potassium (1 M), est ajouté pour la mesure.



Pour connaître l'influence du diazoester sur la formation de l'aryl radical, nous avons réalisé la voltammétrie cyclique d'une solution de diazonium NO₂-BDT en milieu acide et d'une solution de diazoester formé à partir du NO₂-BDT et du TFA pour les mêmes conditions de pH et de concentrations (Fig 3.28). Pour cette étude, nous avons utilisé une électrode de carbone comme électrode de travail. Dans les deux cas, nous voyons deux vagues de réduction plus ou moins prononcées. Ce phénomène a déjà été observé avec

une électrode de travail en or [168] et est dû aux différentes faces cristallines de l'électrode de travail.

Diazonium	$E_{1/2}$ vs SCE (V)	$E_{1/2}$ vs SCE (V) supposés pour le diazoester
$p\text{NO}_2$	+0.45	+0.55
$p\text{Br}$	+0.38	+0.48
$p\text{CO}_2^-$	+0.328	+0.428
$p\text{Me}$	+0.250	0.35
$p\text{MeO}$	+0.140	0.24
$p\text{Et}_2\text{N}$	-0.095	+0.05

TABLE 3.5

Potentiels de réduction de plusieurs diazoniums et potentiels hypothétiques pour les diazoesters correspondants.

Par contre, nous remarquons que le diazoester commence à être réduit plus tôt que le diazonium. En effet, il y a une différence de potentiel de 100 mV entre le début de la réduction du diazoester et celle du diazonium. Si l'on ajoute cette différence aux potentiels tabulés des diazoniums et en supposant que cette différence soit la même pour tous les diazoniums, nous voyons que maintenant les sc-NT avec un potentiel compris entre 0.54 et 0.43 V_{vsSCE} moins l'énergie d'appariement des électrons (cf. 2.3.1) sont capables de réduire l'ester de diazonium. C'est-à-dire que la deuxième étape de propagation est moins sélective envers les m-NT ce qui se traduit bien par une augmentation de la sélectivité.

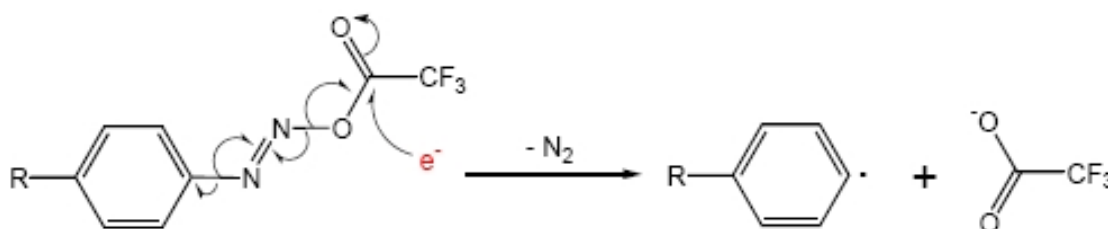


Figure 3.29

Mécanisme possible de la réduction du diazoester. Un électron provenant des NT est injecté sur le carbonyl du diazoester, ce qui permet de former l'arylradical et de régénérer l'ion acétate.

Pour expliquer la diminution du potentiel de réduction du diazoester, nous pouvons imaginer que l'électron provenant des sc-NT et des m-NT n'est pas injecté sur l'azote de la fonction diazo mais sur le carbonyl de la fonction diazoester qui est très électroattracteur du fait de la présence du groupement $-\text{CF}_3$ (Fig 3.29). Par ailleurs, cette hypothèse permet d'expliquer l'influence du groupement R' de l'acide carboxylique sur la sélectivité. En

effet, nous avons vu que la sélectivité était plus importante avec un groupement attracteur ce qui permet de rendre le carbonyl encore plus électroattracteur. Il semble donc que la deuxième étape de propagation en présence de diazoester soit la réduction du diazoester en arylradical via la fonction ester réalisée à la fois par les sc-NT et les m-NT.

3.2.3.4 Conclusions

La formation d'un ester de diazonium à partir d'un diazonium et d'une base de Lewis a permis d'augmenter significativement la sélectivité du couplage NT-diazonium envers les m-NT. Comme nous l'avons prédit à partir du mécanisme de la réaction, le fait de rendre la seconde étape de propagation non sélective améliore la sélectivité de la réaction. Le diazoester ne modifie pas le mécanisme de la réaction qui reste toujours un mécanisme radicalaire en chaîne avec deux intermédiaires que sont l'arylradical et l'arylNT radical, ce dernier ayant été observé en RSE. Le diazoester semble abaisser le potentiel de réduction du diazonium ce qui permet aux sc-NT de pouvoir réduire le diazoester en arylradical. Ceci a pour effet de garder la différence de nucléophilie entre les sc-NT et les m-NT constante tout au long de la réaction. Nous avons donc amélioré la sélectivité et nous avons également proposé une explication pour l'origine de cette amélioration.

De plus, la fonctionnalisation sélective par un diazoester semble être une méthode à l'avenir prometteuse pour la séparation des sc-NT et m-NT à l'échelle industrielle du fait de :

- sa simplicité, un diazoester réagit avec des nanotubes de carbone en solution ;
- son faible coût, les produits chimiques utilisés : le diazonium et la base de Lewis sont des produits commerciaux à bas coût mis à part les nanotubes de carbone ;
- sa versatilité, en effet il est possible de modifier à façon la fonction chimique sur le diazonium et ainsi séparer les nanotubes de carbone selon leur type électronique par différentes méthodes dépendantes du diazonium utilisé comme l'électrophorèse, la centrifugation ou la chromatographie ;
- sa transposition à grande échelle, en effet la réaction se faisant en solution aqueuse avec des produits stables à température ambiante, il est donc facile de transposer cette réaction en milieu industrielle. De plus, cette technique va dans le sens de la chimie verte.

3.3 Enrichissement en sc-NT par fonctionnalisation chimique sélective

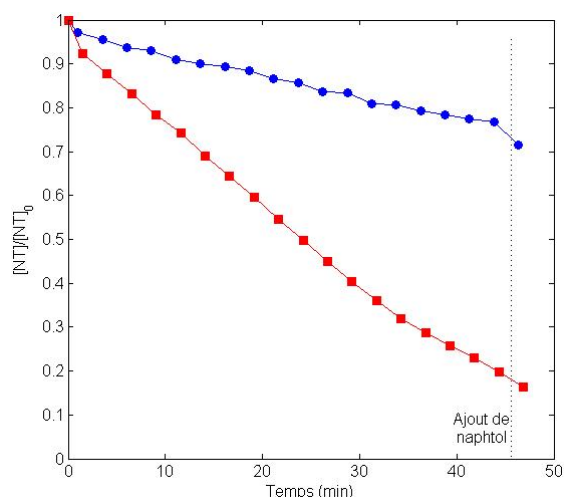
Les techniques actuelles de séparation m-NT/sc-NT par fonctionnalisation chimique sont limitées par la sélectivité de la réaction utilisée. Mais, désormais, la fonctionnalisation sélective par un diazoester va permettre d'augmenter l'efficacité de ces méthodes. Nous avons faits deux essais d'enrichissement en sc-NT. Tout d'abord, nous parlerons de la séparation physique m-NT/sc-NT faite par différence de solubilité. Et enfin, nous montrerons l'efficacité de cette fonctionnalisation pour la réalisation de CNTFETs performants.

3.3.1 Séparation en voie humide

Nous avons fait une première tentative de séparation en utilisant la fonctionnalisation chimique sélective améliorée grâce à des bases de Lewis pour démontrer l'intérêt de cette méthode pour la séparation des NT même si par la suite nous préférons une méthode sans séparation physique des NT. Pour cela, des nanotubes de carbones (1/3 m-NT et 2/3 sc-NT) ont été fonctionnalisés avec le NO_2 -BDT préalablement incubé avec de l'acide trifluoroacétique pour améliorer la sélectivité. La cinétique de la réaction est suivie par spectroscopie d'absorption (Fig 3.30). Lorsqu'il reste environ 20% de nanotubes métalliques (m-NT) non fonctionnalisés, la réaction est arrêtée par ajout de naphthol qui va réagir avec l'excès de diazonium. La réaction n'est pas poussée jusqu'à la fonctionnalisation totale des m-NT par choix pour ainsi avoir un point de comparaison permettant de savoir s'il y a enrichissement en sc-NT ou en m-NT. Les nanotubes de carbone sont alors récupérés par filtration. Tous les protocoles expérimentaux abordés ci-dessus et ci-après sont détaillés dans le chapitre 5.

Figure 3.30

Cinétiques de fonctionnalisation des nanotubes de carbone en présence d'acide trifluoroacétique (TFA) avec arrêt de la réaction au naphthol. Les cinétiques de fonctionnalisation des m-NT (carré) et des sc-NT (rond) sont suivies par spectroscopie d'absorption. Ces cinétiques sont réalisées en solution aqueuse de F127 à 2% en masse et avec une concentration en NT de 24 mg/L, une concentration en NO_2 -BDT de 0.1 mM et une concentration en TFA de 50 mM. En fin de réaction, du naphthol en solution aqueuse de F127 à 2% en masse est ajouté au trait en pointillé.



Ensuite pour augmenter la différence de solubilité entre les nanotubes fonctionnalisés et les autres nanotubes, le groupement $-\text{NO}_2$ est réduit en $-\text{NH}_2$ par le chlorure d'étain (II) en présence d'acide chlorhydrique. Le groupement $-\text{NH}_2$ pourrait aussi être directement présent sur le diazonium mais par souci d'optimisation, nous avons plutôt choisi le groupement attracteur $-\text{NO}_2$. Après réduction, les nanotubes de carbone sont de nouveau filtrés puis redispersés dans une solution aqueuse de pluronic F127 à 2% en masse. La solution obtenue est centrifugée, le surnageant est alors séparé du résidu. Ces deux fractions sont ensuite analysées en spectroscopie d'absorption (Fig 3.31).

La figure 3.31 montre l'enrichissement en sc-NT du résidu par rapport au surnageant par centrifugation après fonctionnalisation chimique sélective. Cette différence de solubilisation est due à la molécule d'aminoaryle greffée préférentiellement sur les m-NT qui permet une meilleure interaction des nanotubes fonctionnalisés avec l'eau. Ce protocole de séparation a été réalisé une seconde fois, mais cette fois, la réduction du groupement $-\text{NO}_2$ en $-\text{NH}_2$ est faite par le tétrahydureborate de sodium. Ce protocole est donné dans

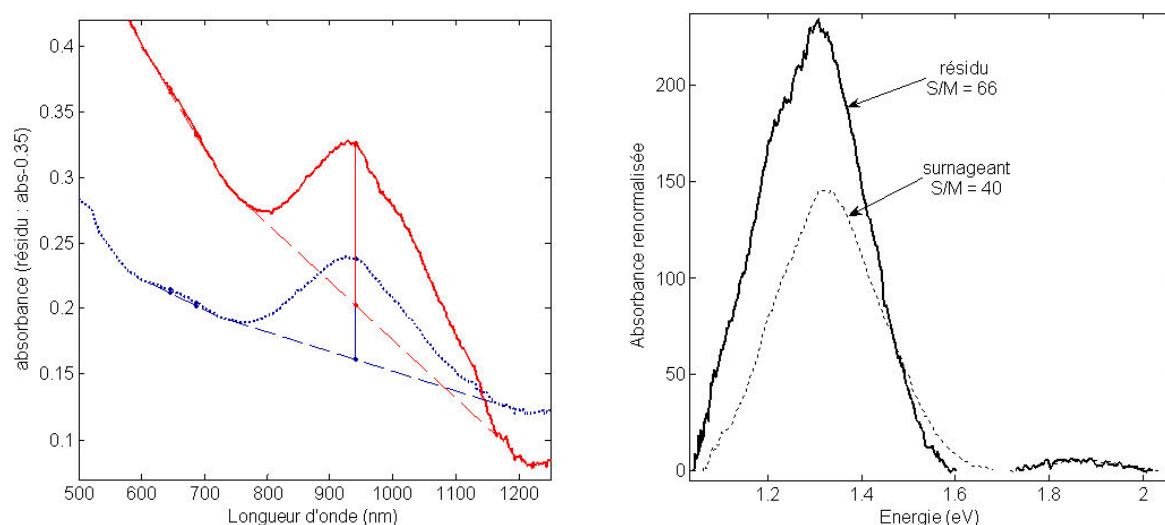


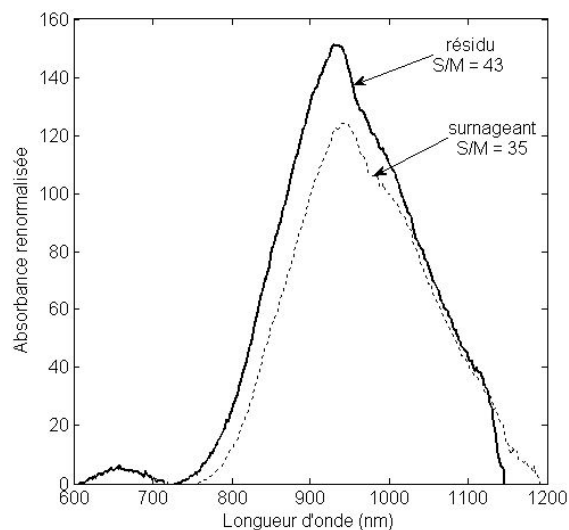
Figure 3.31

Enrichissement en nanotubes de carbone semiconducteurs par fonctionnalisation chimique sélective. A gauche sont représentés les spectres d'absorption du surnageant (trait pointillé) et du résidu (trait plein). Les aires des pics des m-NT et des sc-NT sont déterminés pour ces deux spectres. A droite sont les spectres renormalisés par rapport l'aire du pic des m-NT. Les rapports de l'aire des sc-NT sur celle des m-NT est exprimée sur la figure pour le surnageant et le résidu.

le détail dans le chapitre 5.

Figure 3.32

Enrichissement en nanotubes de carbone semiconducteurs par fonctionnalisation chimique sélective. Spectres d'absorption renormalisés du surnageant (trait pointillé) et du résidu (trait plein). La renormalisation de l'absorbance est faite comme dans le cas précédents par rapport à l'aire du pic des m-NT.



La figure 3.32 montre également un enrichissement en sc-NT du résidu et vient donc confirmer le résultat précédent. Néanmoins, il faut se rendre compte que les rapports S/M indiqués ne représentent la proportion des sc-NT sur celle des m-NT mais seulement la proportion des sc-NT non fonctionnalisés c'est-à-dire visible en spectroscopie sur celle des

m-NT non fonctionnalisés. A la fin de ce chapitre, nous montrerons une autre technique permettant de rationaliser finement le rapport sc/m qui est la caractérisation électrique de la fonctionnalisation chimique sélective. Cependant nous voyons que cette technique de séparation par différence de solubilité fonctionne, il reste certes à l'améliorer en effectuant plusieurs étapes de centrifugation ou en choisissant un autre groupement R sur le diazonium pour avoir une meilleure différenciation.

Un premier essai prometteur de séparation par centrifugation a donc été réalisé dans le but de démontrer l'efficacité de la fonctionnalisation sélective. Mais la mesure de l'efficacité de la méthode, c'est-à-dire le rapport sc-NT sur m-NT par spectroscopie est peu précis et ne donne accès qu'à une partie de l'information sur les m-NT fonctionnalisés. Nous n'avons pas cherché à optimiser ce protocole de séparation. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons réalisé des transistors avec des nanotubes de carbone fonctionnalisés sélectivement par le diazoester sans avoir eu besoin de séparer physiquement les m-NT des sc-NT.

3.3.2 Réalisation de CNTFETs performants

La fonctionnalisation chimique sélective des nanotubes de carbone par un diazoester semble être une méthode prometteuse pour la réalisation de transistors à effet de champ (CNTFETs) performants. En effet, la fonctionnalisation covalente des m-NT détruit leur conductivité électrique ce qui les rend isolants. Il est alors possible de déterminer l'efficacité de cette fonctionnalisation sélective en mesurant les caractéristiques électriques d'un transistor. Dans un premier temps, nous présenterons les étapes de fabrication des CNTFETs de la nanofabrication des électrodes à la fonctionnalisation sélective des nanotubes de carbone. Ensuite nous caractériserons électriquement ces CNTFETs. De plus, nous rationaliserons les performances des transistors obtenus à l'aide d'analyses complémentaires : XPS et spectroscopie Raman.

3.3.2.1 Etapes de fabrication des CNTFETs

Les électrodes

Les électrodes ont été réalisées par les méthodes standards du laboratoire : enrésinement, lithographie optique, évaporation de métal (Cr/Au). Toutes ses étapes sont plus largement détaillées dans le chapitre 5. Le dispositif obtenu comprend 4 lignes de 7 paires d'électrodes (source et drain) déposées sur du silicium dopé N avec une couche de silice de 150 nm. L'écartement entre le drain et la source est de 4 μm et la largeur des électrodes est de 2 μm . Ces électrodes sont connectés aux appareils de mesure via des plots carrés de 20 μm de côté.

Fonctionnalisation sélective des nanotubes de carbone

Plusieurs solutions aqueuses de nanotubes de carbone sont fonctionnalisées sélectivement par un diazoester à différentes concentrations. Le diazoester est formé à partir d'un mélange de NO₂-BDT et d'acide trifluoroacétique (TFA) préincubés pendant 10 minutes. Les paramètres et le nom donné à chaque solution de NT sont récapitulés dans le tableau 3.6. De plus, le taux de fonctionnalisation pour chaque solution de Moff a été dé-

Nom	[NT] (mg/L)	[NO ₂ -BDT] (mM)	[TFA] (mM)	Taux de fonctionnalisation
Moff2	57	0.5	50	4.9 %
Moff3	57	1	50	6.5 %
Moff4	57	1.5	50	9.4 %
Moff5	57	2	50	9.7 %

TABLE 3.6

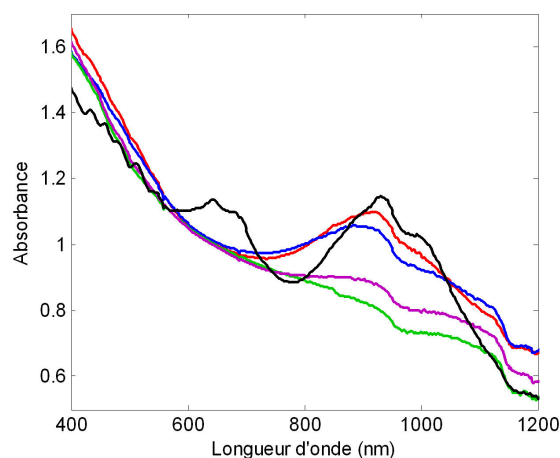
Paramètres de fonctionnalisations et taux de fonctionnalisation des solutions de NT utilisées dans la réalisation de CNTFETs. Les nanotubes de carbone sont suspendus dans une solution aqueuse de F127 à 2% en masse. une solution de diazonium préincubé avec de l'acide trifluoroacétique est ensuite ajoutée.

terminé par spectroscopie XPS (Tableau 3.6). Ce taux s'obtient en divisant le pourcentage atomique en azote par le pourcentage en carbone des NT moins le pourcentage de carbone apporté par le diazonium. Notons que le taux de fonctionnalisation croît logiquement avec la concentration en diazonium avec néanmoins un début de saturation du taux vers les 10%. Ce phénomène peut être dû à l'encombrement stérique. En effet, un groupement aryl lié sur le nanotube de carbone a un rayon d'exclusion stérique d'environ 4 Å ce qui correspond à environ 12 carbones. C'est-à-dire qu'un carbone est fonctionnalisé tout les 12 carbones ce qui nous donne un rendement maximum d'environ 8 % sans prendre en compte les extrémités du NT où l'encombrement est moindre. Cependant il faut savoir que ce taux de fonctionnalisation est global, nous ne pouvons différencier le taux de fonctionnalisation des m-NT de celui des sc-NT.

Les cinétiques de réaction pour chacune des solutions Moff ont été suivies par spectroscopie d'absorption. Au bout d'un jour, la réaction est terminée, en effet, la réaction s'arrête d'elle-même à cause des réactions secondaires du diazonium. Les spectres d'absorption de chaque solution après un jour sont enregistrés et comparés (Fig 3.33) avec le spectre d'absorption d'une solution de NT non fonctionnalisés (Mon). Cette figure montre que, pour toutes les solutions Moff réalisées, le pic d'absorption des m-NT a disparu alors que celui des sc-NT a plus ou moins diminué selon la concentration en diazoester utilisée.

Figure 3.33

Spectres d'absorption d'une solution de Mon et des solutions de Moff. Les concentrations en NT initiales sont identiques et égales à 57 mg/L. Le spectre de la solution de Mon est en noir. Les spectres des Moff2, Moff3, Moff4 et Moff5 sont respectivement en rouge, en bleu, en rose et en vert. Les conditions expérimentales de réaction pour les solutions de Moff sont récapitulées dans le tableau 3.6.



Les cinétiques de réaction nous ont également permis de déterminer la sélectivité de la réaction pour chacune des solutions de Moff. Les sélectivités obtenues sont comprises entre 10.2 et 12.8, c'est-à-dire des valeurs classiques de sélectivité attendues avec un diazoester.

Dépôt des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone des solution Mon et Moff sont déposés par un *spincoating* suivi d'un chauffage et d'un rinçage à l'eau. Après le *spincoating*, il y a résidu sur le dispositif composé de nanotubes, de surfactant et d'eau. Le tout est chauffé à 200°C pour dissocier le surfactant des nanotubes puis rincé pour éliminer le surfactant. Si la quantité déposée de nanotubes, observée par microscopie à force atomique, n'est pas suffisante alors le procédé est renouvelé autant de fois que nécessaire. La figure 3.34 montre le dépôt de nanotubes de carbone pour deux dispositifs et deux solutions de Moff différentes. Nous voyons que les dépôts de nanotubes sont très similaires.

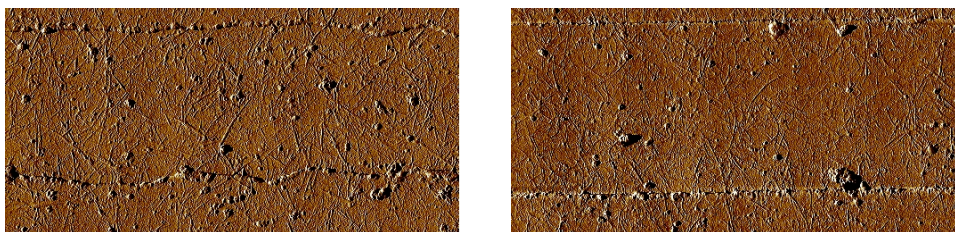


Figure 3.34

Images AFM de deux dépôts de NT provenant de solutions Moff différentes entre les électrodes par *spincoating*. Les dimensions des images en phase sont de 10 μm par 5 μm .

Les nanotubes de carbone recouvrent donc toute la surface du dispositif, il faut alors détruire les nanotubes qui ne sont pas entre les électrodes pour éviter les court-circuits. Pour cela, nous utilisons une résine positive en lithographie électronique qui permet de protéger les nanotubes de carbone désirés. Ensuite les nanotubes non protégés par la résine sont détruits par gravure ionique réactive à l'oxygène. Tous les détails expérimentaux sont donnés dans le chapitre 5.

3.3.2.2 Caractérisation des Moff

A la fin de toutes les étapes de fabrication, nous avons donc un réseau de nanotubes de carbone, fonctionnalisés ou brut, localisé entre deux électrodes. Les électrodes sont reliées à des plots de métal qui sont connectés aux appareils de mesure via des pointes en tungstène supportées par des micromanipulateurs. Les mesures effectuées consistent à regarder l'effet transistor d'un tel réseau de NT. Le courant traversant ce réseau entre la source et le drain est mesuré en fonction de la tension appliquée sur la face arrière en silicium dopé du dispositif (grille). L'effet transistor est caractérisé par le rapport entre le courant dans l'état passant sur le courant dans l'état bloqué. Cette mesure nous permet

de définir l'efficacité de la fonctionnalisation sélective des m-NT puisque la présence de m-NT non fonctionnalisés diminue l'effet transistor.

Les mesures ne sont pas effectuées comme dans le cas de la diélectrophorèse avec un analyseur paramétrique de semiconducteurs mais des éléments de mesure indépendants. Ils sont composés :

- d'un amplificateur de courant SR570 connecté à la source qui mesure le courant la traversant et le converti en tension ;
- de deux alimentations de tensions continues programmables qui appliquent V_{DS} et V_{GS} ;
- d'un oscilloscope qui mesure la tension V_{GS} et la tension à la sortie de l'amplificateur de courant.

Chaque dispositif réalisé avec une solution de Moff différente comporte 28 transistors. Des statistiques sur les caractéristiques électriques de ces transistors : modulation et courant dans l'état passant ont donc pu être réalisées. Ceci nous permettra de dissocier les effets dus aux différences de dépôt de nanotubes de carbone entre les transistors d'un même dispositif.

La figure 3.35 montre l'amélioration de la modulation par fonctionnalisation chimique sélective des nanotubes métalliques. Dans le cas des nanotubes non fonctionnalisés (Mon), nous remarquons que les valeurs de modulation des différents transistors sont resserrées (Fig 3.35 A), ceci semble confirmer les images par microscopie atomique qui montrait que le dépôt est homogène sur toute la surface. De plus, ces valeurs comme attendues pour un mélange de m-NT et de sc-NT sont très faible avec des modulations maximales de l'ordre d'une décade.

La figure 3.35 B montre les modulations obtenues avec des nanotubes fonctionnalisés (Moff2). Nous voyons que la fonctionnalisation a eu pour effet de disperser les valeurs de modulation en augmentant les valeurs maximales. Nous avons regardé l'effet d'un taux de fonctionnalisation plus important (Moff3) que dans le cas précédent. Nous voyons que les valeurs de modulation (Fig 3.35 C) sont de nouveau resserrées autour d'une valeur moyenne environ dix fois plus importante que dans le cas des Mon. La fonctionnalisation sélective des m-NT a donc permis d'augmenter les performances de CNTFETs.

Cependant, cette fonctionnalisation a un effet désastreux sur le courant dans l'état passant. La figure 3.35 D montre que la fonctionnalisation provoque une diminution importante du courant I_{on} . En effet, le courant moyen après réaction est de l'ordre de quelques dizaines de nA alors qu'initialement il était de l'ordre de la dizaine de μA . Néanmoins, notre procédé de fonctionnalisation sélective par un diazoester permet d'en atténuer les conséquences. En effet, nous avons comparé l'effet de la fonctionnalisation d'un diazonium et celle d'un diazoester, dans des conditions expérimentales identiques, sur les propriétés de transport d'un transistor.

Des statistiques ont été faites sur le courant I_{on} et sur la modulation de plusieurs transistors réalisés soit avec un diazonium soit avec un diazoester (Fig 3.36). Nous voyons, dans un premier temps, que comme nous l'avons observé en cinétique chimique le diazoester est plus sélectif envers les m-NT que le diazonium. En effet, nous obtenons de meilleures modulations avec le diazoester qu'avec le diazonium. De plus, la grande spécificité de la réaction avec le diazoester permet de réduire le taux de fonctionnalisation sur

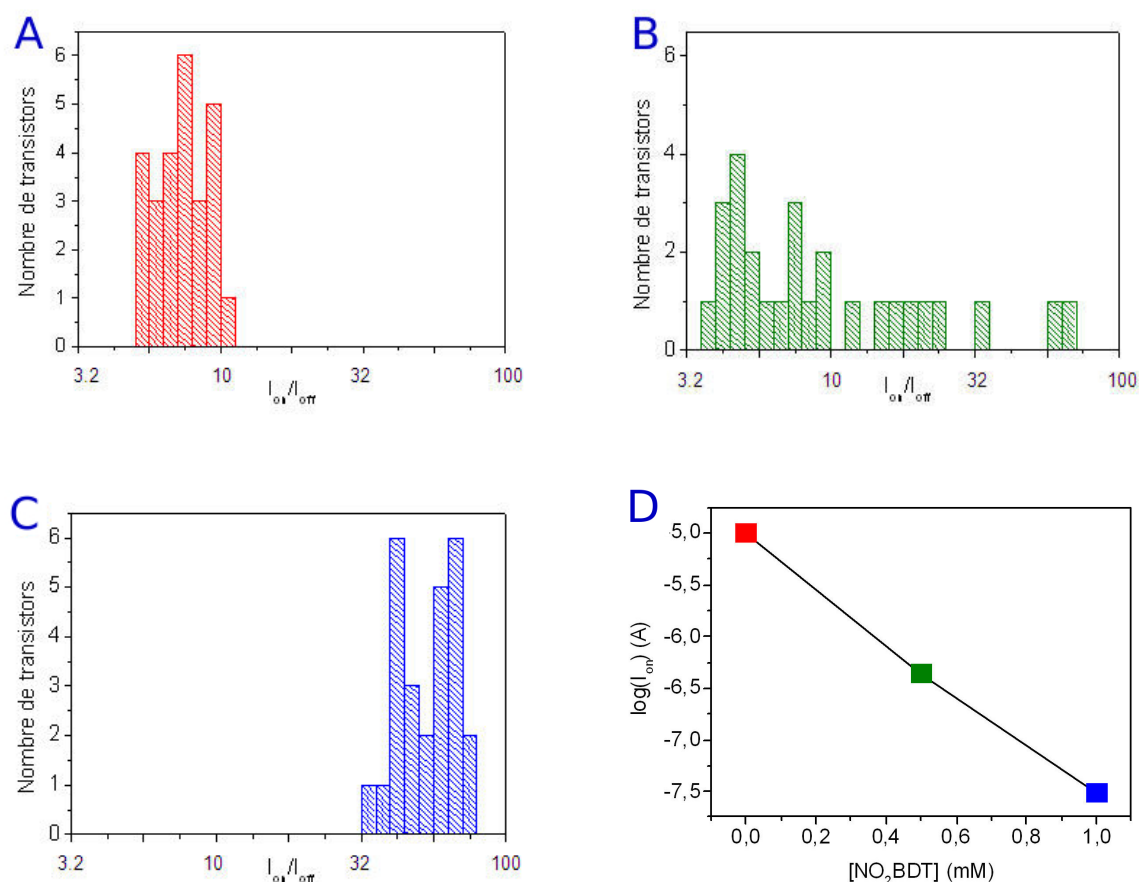


Figure 3.35

Amélioration de la modulation de CNTFETs par fonctionnalisation chimique et évolution du courant moyen I_{on} . La figure A montre la répartition de la modulation de plusieurs transistors réalisés à partir de la solution de nanotubes non fonctionnalisés Mon. La figure B montre la répartition de la modulation de plusieurs transistors réalisés à partir de la solution de NT fonctionnalisés Moff2 (0.5 mM de NO_2 -BDT). La figure C montre la répartition de la modulation de plusieurs transistors réalisés à partir de la solution de NT fonctionnalisés Moff3 (1 mM de NO_2 -BDT). La modulation c'est-à-dire le rapport I_{on} sur I_{off} est tracé en échelle logarithmique. La figure D montre l'évolution du courant moyen I_{on} en fonction de la concentration en diazonium utilisée pour la fonctionnalisation des NT constituant les transistors.

les sc-NT et ainsi d'atténuer la diminution du courant dans l'état passant I_{on} .

Précédemment, nous avons vu que l'amélioration de la modulation augmentait avec le taux de fonctionnalisation global. En effet les modulations sont meilleures dans le cas des Moff3 que dans celui des Moff2. Nous avons donc étudié des transistors réalisés avec des nanotubes avec de plus grand taux (Moff4 et Moff5). Les transistors avec un écartement de 4 μm réalisés avec ces nanotubes ne présentant pas de courant, les nanotubes ont alors été recontactés par de nouvelles électrodes avec un écartement de 1 μm . En

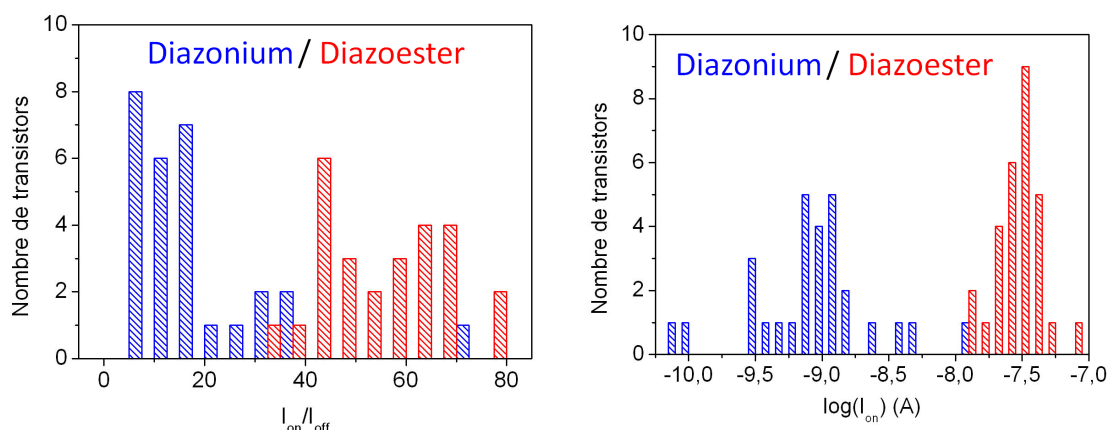


Figure 3.36

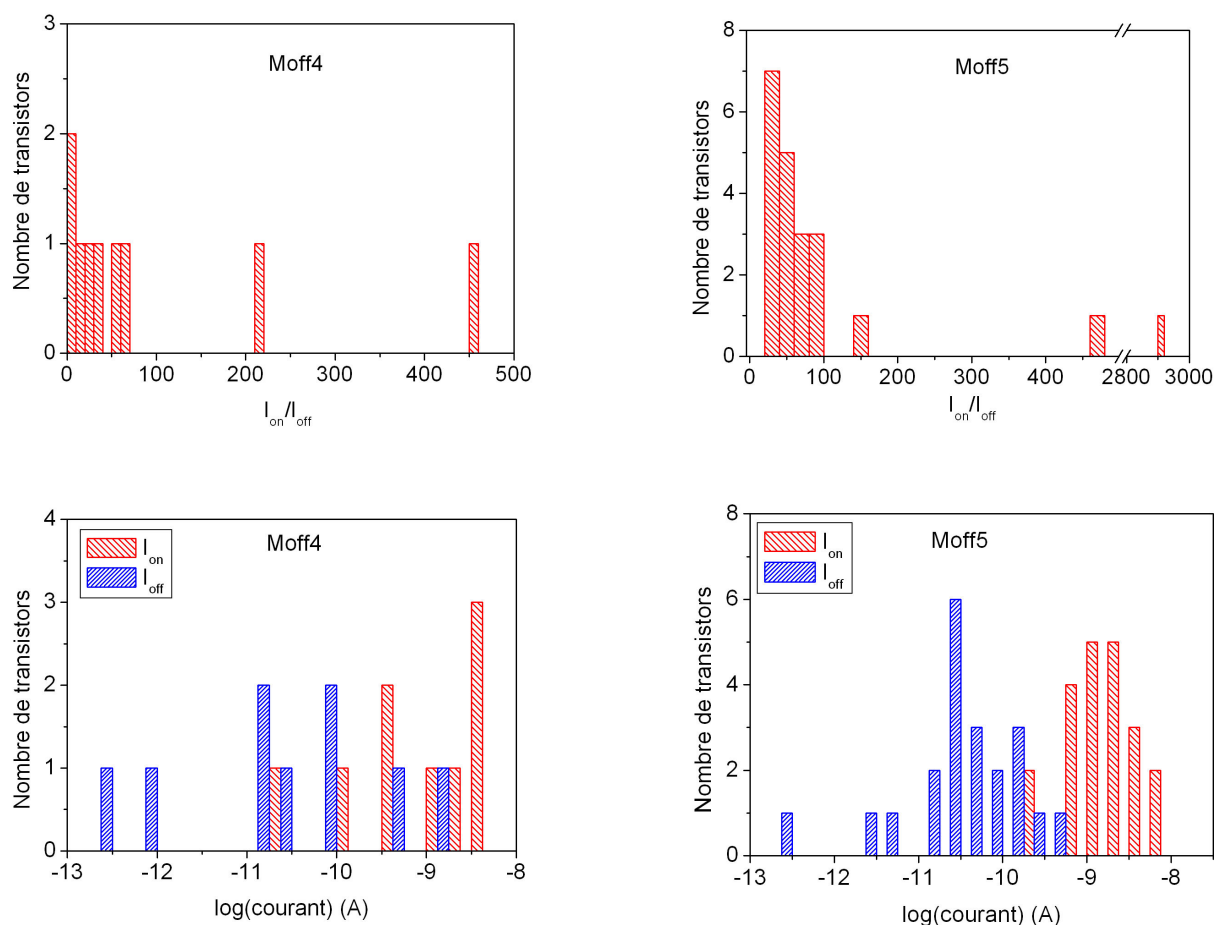
Illustration de la spécificité de la réaction NT-diazoester. La figure de gauche compare les valeurs de modulation de plusieurs transistors réalisés soit avec le diazonium soit avec le diazoester dans des conditions expérimentales identiques. La figure de droite compare les valeurs de courant dans l'état passant. Pour les conditions expérimentales, les deux réactions ont été effectuées avec une concentration en NT et une concentration en NO_2 -BDT identiques. La seule différence est que, dans le cas du diazoester, le diazonium est mélangé avec de l'acide trifluoroacétique à 50 mM alors que dans l'autre cas le diazonium est mélangé avec de l'acide chlorhydrique (50 mM) pour uniformiser le pH entre les deux réactions.

effet, il n'y a plus assez de m-NT pour permettre la conduction dans un réseau de NT, il faut donc rapprocher l'écartement des électrodes de la taille des NT. Ces électrodes ont été faites par des méthodes classiques d'enrésinement, de lithographie électronique et d'évaporation de métal (Cr/Au). Toutes ces étapes sont détaillées dans le chapitre 5.

La figure 3.37 montre des modulations similaires au cas précédent Moff2 et Moff3 hormis quelques valeurs importantes malgré de plus grand taux de fonctionnalisation. Ce phénomène s'explique par le fait que l'espacement entre les électrodes a été considérablement diminué ($4\ \mu\text{m} \rightarrow 1\ \mu\text{m}$), ce qui augmente la probabilité d'avoir des chemins entièrement métalliques et enfin l'effet désastreux de la présence d'un seul m-NT. De plus, la détermination de certaines modulations est peut-être erronée à cause de la précision de la mesure du courant dans l'état bloquant I_{off} .

En effet, les appareils de mesure utilisés ont une résolution maximale de l'ordre de 10 pA. Comme nous pouvons le constater sur la figure 3.37, la moitié des courants I_{off} mesurés se situent dans cette gamme. A l'avenir, pour avoir une meilleure résolution et ainsi des valeurs de modulation plus précises, nous devons utiliser un analyseur paramétrique de semiconducteurs comme dans le cas de la diélectrophorèse.

Par ailleurs, la figure 3.37 montre que l'on obtient de meilleures modulations avec Moff4 qu'avec Moff5 c'est-à-dire pour un taux de fonctionnalisation plus faible. En effet, pour de hauts taux de fonctionnalisation, la diminution du I_{off} est similaire et donc c'est la

**Figure 3.37**

Statistiques sur la modulation et sur les courants I_{on} et I_{off} de transistors réalisés avec les solutions Moff4 et Moff5. La figure en haut à gauche montre la répartition de la modulation de plusieurs transistors réalisés à partir de la solution de NT fonctionnalisés Moff4 (1.5 mM de $\text{NO}_2\text{-BDT}$). La figure en haut à droite montre la répartition de la modulation de plusieurs transistors réalisés à partir de la solution de NT fonctionnalisés Moff5 (2 mM de $\text{NO}_2\text{-BDT}$). La figure en bas à gauche montre la répartition du courant I_{on} et I_{off} de plusieurs transistors réalisés avec Moff4. La figure en bas à droite montre la répartition du courant I_{on} et I_{off} de plusieurs transistors réalisés avec Moff5.

fonctionnalisation parasite des sc-NT c'est-à-dire la diminution du I_{on} qui prédomine dans l'efficacité du transistor. Il faudra donc trouver le bon compromis entre la diminution du courant I_{off} et celle du courant I_{on} pour avoir les meilleures modulations possibles.

Or, dans le cas des Moff2, où par spectroscopie d'absorption le pic des m-NT a disparu et où les fonctionnalisations parasites sur les sc-NT sont les plus faibles, les modulations mesurées sont moins bonnes que dans le cas des Moff3 où les fonctionnalisations para-

sites sont plus importantes. Pour essayer de comprendre les différences apportées par un plus haut taux de fonctionnalisation sur la modulation, nous avons étudié séparément la fonctionnalisation sur les m-NT et sur les sc-NT par spectroscopie Raman.

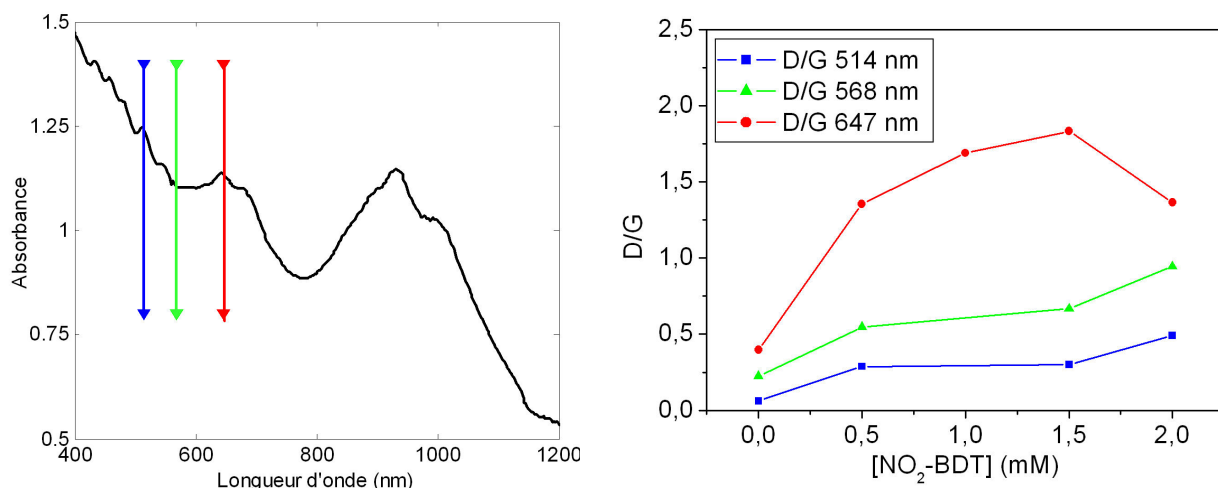


Figure 3.38

Caractérisation par spectroscopie Raman des défauts sur les nanotubes de carbone provoqués par la fonctionnalisation chimique.

La figure 3.38 montre l'évolution de la bande de défaut renormalisée par la bande G en fonction de la concentration en diazonium utilisée pour trois longueurs d'onde différentes : 514, 568 et 647 nm. A l'aide du diagramme de Kataura, nous avons pu attribuer chaque longueur d'onde à un type électronique. Les longueurs d'onde 568 et 647 nm correspondent donc aux nanotubes métalliques (transitions E_m^{11}) et la longueur d'onde 514 nm correspond aux semiconducteurs (transitions E_{sc}^{33}). Et plus précisément, la longueur d'onde 568 nm correspond à des m-NT de plus petits diamètres que ceux à 647 nm.

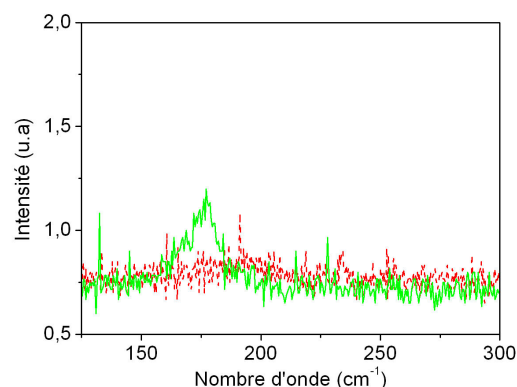
Nous voyons que de manière générale, il y a beaucoup plus de défauts sur les m-NT que sur les sc-NT. Ce résultat est bien en accord avec la sélectivité observée par spectroscopie d'absorption. Dans les m-NT, nous remarquons une évolution différente des défauts selon le diamètre. Les m-NT de gros diamètre présentent très rapidement une bande de défaut importante alors que pour les petits diamètres, cette bande a une croissance plus lente. Cette observation est cohérente à la sélectivité en diamètre observée pour les m-NT dans la partie 2.3.3.

De plus si l'on regarde l'évolution du mode de respiration des nanotubes de carbone qui caractérise l'intégrité de la structure, nous voyons également des différences selon le diamètre.

La figure 3.39 montre que, pour un taux de fonctionnalisation identique, seuls les nanotubes métalliques de petits diamètres présentent encore un mode de respiration. Cela

Figure 3.39

Illustration de l'effet du diamètre sur la fonctionnalisation des nanotubes métalliques par spectroscopie Raman. La figure compare le mode de respiration de nanotubes métalliques de petits diamètres (trait plein) et celui des gros diamètres (traits pointillés) pour un même taux de fonctionnalisation (Moff2).



permet d'expliquer les mauvaises modulations observées avec les Moff2. En effet, les nanotubes métalliques de petits diamètres étant fonctionnalisés plus difficilement que les gros diamètres, leurs structures et leurs conductivités sont encore intactes. Nous devons alors augmenter le taux de fonctionnalisation pour pouvoir détruire leurs conductivités, avec comme inconvénients le nombre plus important de fonctionnalisation parasite sur les sc-NT.

En conclusion, la fonctionnalisation chimique des nanotubes de carbone par un diazoester a montré son utilité pour la réalisation de transistors à effet de champ performants. En effet, nous avons observé une amélioration significative de la modulation de transistors fabriqués avec des NT fonctionnalisés sélectivement. De plus, nous avons montré, caractéristiques électriques à l'appui, la spécificité du diazoester comparé au diazonium. Ces expériences sont les premières à avoir été réalisées, il reste donc encore à optimiser cette méthode pour obtenir de meilleures modulations. De plus, nous avons vu que la dispersion en diamètre des m-NT est un frein à l'obtention de CNTFETs très performants. Donc, une croissance de NT mieux contrôlée et notre fonctionnalisation chimique sélective pourrait à l'avenir offrir une voie vers la fabrication à grande échelle de CNTFETs performants.

3.4 Conclusions

Pour nos besoins dans la réalisation de bio-hybrides NT/photosystème I, nous devons pouvoir fabriquer des CNTFETs performants avec de grands rendements. De nombreuses recherches portent déjà sur ce sujet. Pour notre part, nous avons envisagé deux voies. La première est le raffinement et la mise au point d'une séparation à petite échelle par diélectrophorèse, méthode déjà détaillée dans la littérature. Cette méthode simple et sûre donne 10 transistors performants en quelques jours de travail. Le rendement de cette technique étant trop faible, nous avons préféré opter pour la deuxième voie envisagée, la fonctionnalisation chimique par un diazoester. Cette voie a été lancée par la découverte d'une réactivité particulière d'un diazoester vis à vis des nanotubes. On a cherché à utiliser cette réaction pour la réalisation de solutions de nanotubes enrichies en sc-NT. Cette technique inédite permet à moindre frais et avec une bonne reproductibilité d'obtenir des

solutions composées de sc-NT passant toujours le courant et des m-NT à la conductivité largement réduite. Cette découverte ouvre la voie à la préparation de CNTFETs par milliers par *spincoating* et microfabrication des électrodes. De plus, cette méthode innovante a été protégée par un brevet. Cette technique n'est pas encore prête en l'état à être transmise clé en main à d'autres utilisateurs mais a déjà été testée sur d'autres projets du laboratoire.

Les perspectives de ces travaux sont, dans un premier temps, l'optimisation de la méthode de fonctionnalisation chimique sélective par un diazoester pour un transfert de technologie. Nous comptons également préparer des solutions Moff en grandes quantités pour une utilisation au laboratoire ou pour des collaborateurs dans des projets d'électronique à base de nanotubes de carbone. Et enfin, cette méthode pourrait permettre d'utiliser les m-NT comme point d'accroche sacrificiel pour l'ajout de nouvelles fonctions à des CNTFETs pour des applications en optoélectronique, détection ou autres.

4 LES BIO-HYBRIDES : NANOTUBES DE CARBONE - PHOTOSYSTÈME I

IL EST DE PLUS EN PLUS ÉVIDENT QUE LE CLIMAT EST LE SUJET D'UNE ÉVOLUTION À LONG TERME ENGENDRÉE PAR L'UTILISATION DES ÉNERGIES FOSSILES. EN CONSÉQUENCE, IL EST D'UNE IMPORTANCE VITALE DE CHERCHER D'AUTRES SOURCES D'ÉNERGIES. DEUX SOURCES D'ÉNERGIE SONT DISPONIBLES EN QUANTITÉS SUFFISANTES : LES COMBUSTIBLES NUCLÉAIRES ET LE RAYONNEMENT SOLAIRE. LA NATURE UTILISE DEPUIS LONGTEMPS LE SOLEIL COMME SOURCE D'ÉNERGIE. DANS LE BUT DE CAPTER CETTE ÉNERGIE, LA NATURE A CRÉÉ DE SUPERS CHROMOPHORES : LES PROTÉINES PHOTOSYNTHÉTIQUES. DANS LA PERSPECTIVE DE L'UTILISATION DE CES PROTÉINES DANS UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE, J'AI ÉTUDIÉ L'INTERACTION ENTRE UN TRANSISTOR À NANOTUBES DE CARBONE ET LE PHOTOSYSTÈME I. CE CHAPITRE COMMENCE PAR UNE INTRODUCTION CONSACRÉE À LA PHOTOSYNTHÈSE ET PLUS PARTICULIÈREMENT AU PHOTOSYSTÈME I, LA PROTÉINE PHOTOSYNTHÉTIQUE UTILISÉE. PUIS IL TRAITE DE L'INTERACTION ENTRE CETTE PROTÉINE ET UN TRANSISTOR À EFFET DE CHAMP À BASE DE NANOTUBES DE CARBONE. CE CHAPITRE FINIT PAR UNE DISCUSSION SUR LA NÉCESSITÉ D'ORIENTER CETTE PROTÉINE ET MONTRE LES PREMIÈRES EXPÉRIENCES RÉALISÉES DANS CE BUT.

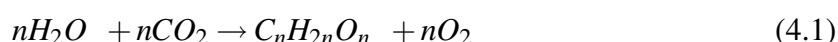
4.1 Le photosystème I

La photosynthèse est le processus par lequel les organismes vivants (plantes, cyanobactéries) synthétisent les molécules indispensables à leur survie en absorbant l'énergie lumineuse. Les premières étapes de la conversion d'énergie lumineuse suivent des étapes similaires à celles d'une cellule photovoltaïque : l'absorption d'un photon incident crée un état excité qui est ensuite transformé en énergie électrochimique par un processus de séparation de charge. Ces processus sont réalisés par des protéines photosynthétiques comme le photosystème I.

4.1.1 Généralités

Le rôle de la photosynthèse est de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrochimique par séparation de charge photoinduite. Pour réaliser cette séparation, les organismes photosynthétiques utilisent principalement deux complexes membranaires appelés photosystèmes aux fonctionnements similaires : les centres réactionnels de type I composés de centres Fer-Souffre et ceux de type II composés de phéophytines et quinones. Chacun de ces complexes se compose également d'une antenne qui permet de capter et de relayer l'excitation lumineuse vers le donneur primaire du centre réactionnel. Ce donneur, dans un état excité, réduit alors un accepteur d'énergie plus basse, qui à son tour réduit un autre accepteur et ainsi de suite jusqu'à l'accepteur terminal. Lors de ces transferts, l'électron perd une quantité non négligeable d'énergie mais c'est ce phénomène qui permet de diriger le sens du transfert et de minimiser les recombinaisons entre l'électron et le donneur oxydé. Pour que le transfert puisse fonctionner de nouveau, il faut la présence de donneurs et d'accepteurs externes qui réoxydent l'accepteur et réduisent le donneur.

La photosynthèse oxygénique consiste en la réduction du dioxyde de carbone en sucres et en l'oxydation de l'eau en dioxygène avec le bilan réactionnel suivant :

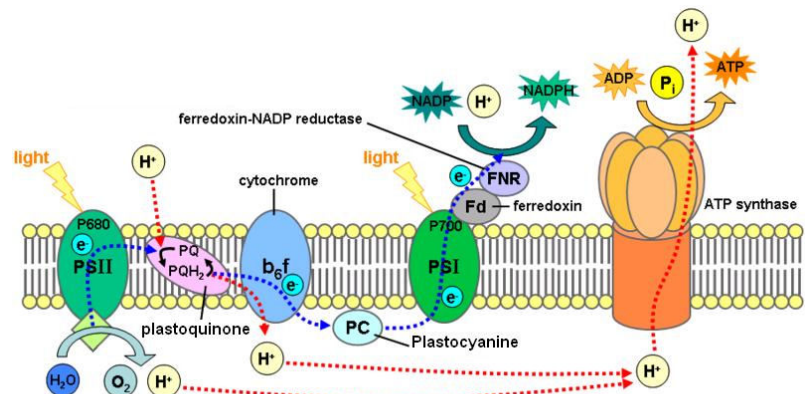


Ce processus est basé sur deux complexes membranaires photoactifs, les photosystèmes I et II, reliés par de petits transporteurs d'électrons en interaction avec un complexe membranaire non photoactif : le cytochrome b_6f (Fig 4.1). Ce dernier permet de coupler le transfert d'électrons à un transfert de protons transmembranaires. Le gradient de protons produit par les réactions lumineuses est converti en ATP (adénosine triphosphate) par un autre complexe membranaire l'ATP-synthase.

La photosynthèse commence par l'absorption d'un photon par le photosystème II (PSII). Il y a alors une séparation de charge provoquant la réduction de la plastoquinone (PQ) et l'accumulation d'un fort pouvoir oxydant sur un agrégat de manganèse. Après quatre séparations de charge, il y a oxydation de molécules d'eau en oxygène. Après acceptation de deux électrons et deux protons, la plastoquinone est réduite en hydroquinone (PQH₂) qui est relâchée dans la membrane et diffuse jusqu'au complexe de cytochrome b_6f . Il y a alors transfert d'électron entre l'hydroquinone et le cytochrome suivi d'un second transfert transmembranaire entre le cytochrome réduit et la plastocyanine.

Figure 4.1

Schéma global des transferts d'électrons lors de la photosynthèse oxygénique au niveau de la membrane thylakoïde. Toutes les abréviations utilisées sont décrites dans le corps du texte.

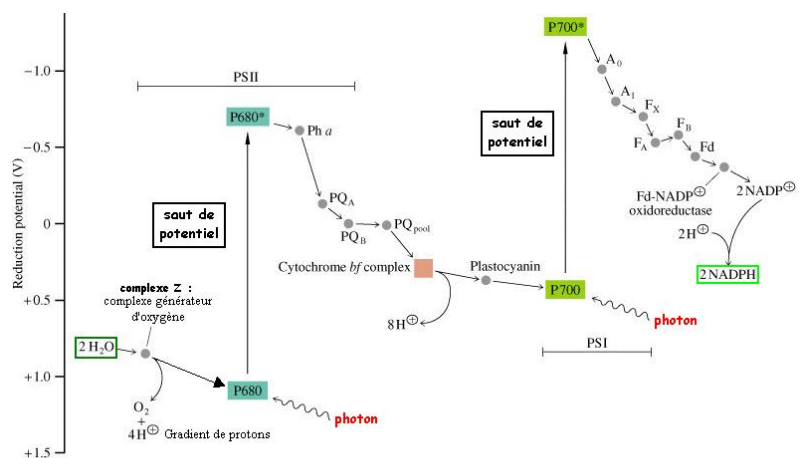


Membrane des Thylakoïdes

Ensuite le photosystème I (PSI) absorbe un photon et réalise une séparation de charge qui permet de fournir un électron à bas potentiel à la ferrédoxine, un transporteur soluble d'électrons. La ferrédoxine va par la suite interagir avec certaines enzymes comme la ferrédoxine :NADP⁺ oxydoréductase (FNR) qui produit la forme réduite du Nicotinamide Adénine Dinucléotide Phosphate (NADPH) nécessaire à la fixation du dioxyde de carbone chez les plantes. La figure 4.2 montre l'évolution du potentiel de l'électron au cours des différentes étapes de la photosynthèse.

Figure 4.2

Schéma en Z de la photosynthèse. La figure représente l'évolution du potentiel de l'électron au cours des différentes étapes de la photosynthèse. Toutes les abréviations utilisées sont décrites dans le corps du texte.



Presque tous les photons absorbés par les complexes photosynthétiques donnent lieu à une séparation de charge. En effet le rendement quantique de ces complexes est proche de 1 ce qui fait d'eux de supers chromophores. Cette valeur est supérieure aux colorants organiques classiques utilisés dans des cellules photovoltaïques. Même si l'utilisation combinée de polymère semiconducteur de type polythiophène et de dérivés du fullerène permet d'obtenir des rendements proches de 1, l'efficacité de ces cellules reste encore très faible (<5%) du fait de la recombinaison des charges. Or nous voyons sur la figure 4.2 que la nature a optimisé son système pour éviter les recombinaisons en diminuant le potentiel de l'électron dans les différents accepteurs du complexe photosynthétique. Cette

baisse de potentiel permet d'expliquer le fait que le rendement global de la conversion d'énergie soit aux alentours de 40 à 50 % et non de 100%.

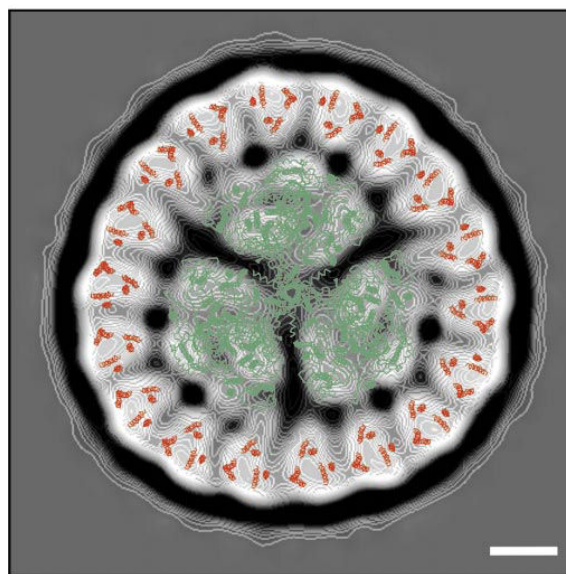
Nous allons maintenant nous intéresser plus en détail au complexe photosynthétique utilisé dans ces travaux : le photosystème I (PSI). Nous parlerons de la structure de ce complexe et de son intérêt dans des applications en optoélectronique et en photovoltaïque.

4.1.2 Le photosystème I

Le photosystème I est une oxydoréductase photoinductible qui a pour but de transférer les électrons de part et d'autre de la membrane c'est-à-dire de la partie lumenale (intérieur de la membrane thylakoïde) à la partie stromale (extérieur). Ce complexe est purifié des cyanobactéries sous forme de monomères, trimères ou de formes plus complexes comme dans notre cas où nous obtenons un photosystème I dit « couronne » à cause d'un déficit en fer lors de la culture. La purification est détaillée dans le chapitre 5 et les différentes caractérisations réalisées de ce complexe sont détaillées dans la partie suivante. Bibby *et al.* [169] ont caractérisé la structure de ce super complexe par microscopie électronique et cristallographie. Sa structure tridimensionnelle est de la forme d'un cylindre de 33 nm de diamètre et de 9 nm de hauteur. Ce PSI couronne se compose d'un PSI trimère dont nous allons détailler la structure ci-après et de 18 sous-unités appelées CP43' (Fig 4.3). Chaque sous-unité se compose de trois paires sous forme d'anneaux d'hélices transmembranaires liées avec 12 molécules de chlorophylles *a*. Ces sous-unités permettent d'augmenter la capacité du complexe à capter la lumière d'environ 72% par rapport au trimère seul. Selon les auteurs, l'augmentation de la taille de l'antenne du photosystème I par les CP43' permet de contrebalancer la diminution de la quantité de phycobilisomes, molécules captant la lumière et de photosystèmes I due à la forte demande en fer de leurs synthèses et de leur assemblage [170].

Figure 4.3

Structure du photosystème I couronne. Cette image, issue de [169], est obtenue par superposition de données cristallographiques [171] et d'images de microscopie électronique. La barre d'échelle est de 5 nm.

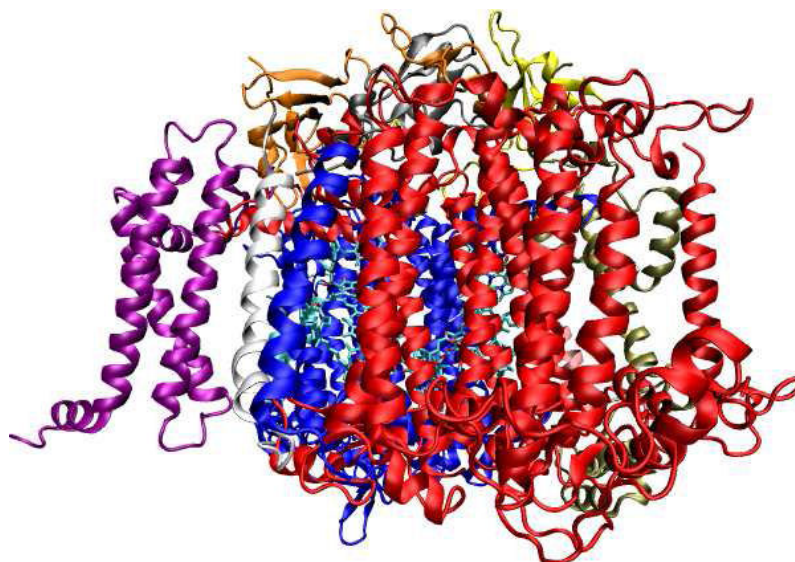


En ce qui concerne le trimère de PSI, sa structure tridimensionnelle a été obtenue

par cristallographie avec une résolution de 2.5 Å [172]. Dans cette structure, 31 hélices α transmembranaires ont été résolues pour chaque monomère ainsi que 9 hélices α de surface. De plus, chaque monomère comprend 127 cofacteurs, dont 96 chlorophylles *a*, 2 phylloquinones et 3 centres Fer-Souffre de formule [4Fe,4S] [173].

Figure 4.4

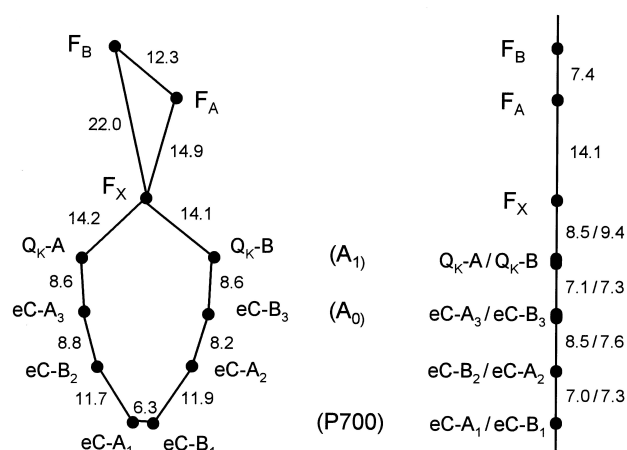
Vue de côté du photosystème I. Le côté stromal est en haut. Cette image issue de [174] montre les sous-unités principales PsaA (en bleu) et PsaB (en rouge).



La plus grande partie du complexe PSI est constituée de deux unités PsaA et PsaB (Fig 4.4), très similaires qui forment un dimère. C'est dans ces deux unités que se situent la plupart des cofacteurs responsables de la séparation de charge. Les sous-unités PsaC, PsaD et PsaE qui sont localisées du côté stromal interviennent plutôt dans la réaction avec la ferrédoxine. La sous-unité PsaF interagit avec le cytochrome c_6 et la plastocyanine. La fonction des autres unités est moins bien connue.

Figure 4.5

Chaîne de transfert d'électrons du photosystème I. Cette figure issue de [175] montre les distances en angströms entre les différents intermédiaires du transfert d'électrons.



La figure 4.5 présente l'arrangement des différents cofacteurs susceptibles d'intervenir dans le transfert électronique. Le donneur primaire du photosystème I est un hétérodimère de chlorophylle *a* (eC-B1) et *a'* (eC-A1), nommé P700 du fait de sa longueur d'onde de blanchiment. Il y a ensuite deux branches symétriques de cofacteur entre le P700 et le

dernier accepteur F_X , un agrégat $[4Fe,4S]$. Chacune d'elle est composée de deux chlorophylles (eC-B2/eC-A2 et eC-A3/eC-B3) et une phylloquinone. Les deux branches se rejoignent alors au niveau des agrégats $[4Fe,4S]$: F_X , F_A et F_B . Le transfert électronique continue dans cet ordre jusqu'à F_B . L'ensemble de ces transferts aboutit à un état stable de séparation de charge en moins de 10 μs .

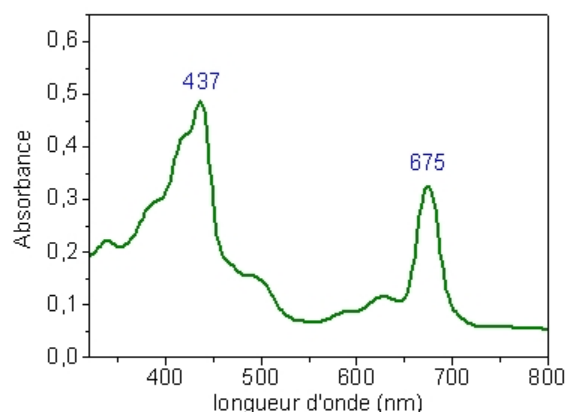
A la fin du transfert électronique, la charge positive localisée sur le P700 oxydé est donc située à environ 6 nm de la charge négative localisée dans l'agrégat $[4Fe,4S]$ F_B . Cette séparation spatiale des charges permet d'éviter la recombinaison de ces charges. La séparation de charge énergétique (1 V) et spatiale (6 nm) crée un dipôle avec un moment dipolaire électrique de $1.6 \cdot 10^8$ V/m [176] perpendiculaire à la protéine. Ce phénomène est intéressant pour des applications optoélectroniques. En effet, nous verrons ci-après que si l'on couple le photosystème à un transistor à nanotubes de carbone très sensible à son environnement, il est possible de détecter la formation de ce moment dipolaire. Mais avant cela, nous avons caractérisé par différentes méthodes le photosystème I dit couronne que nous avons utilisé dans cette étude.

4.1.3 Caractérisations du photosystème I en solution

Le photosystème I de *Synechocystis* a été purifié dans sa forme trimérique « couronne » d'après Rögner *et al.* [177]. Le protocole de purification est détaillé dans le chapitre 5.

Figure 4.6

Spectre d'absorption du photosystème I couronne en solution. Le PSI couronne est suspendu dans une solution aqueuse, tamponnée à pH = 7.5, constituée de n-Dodécyl- β -D-Maltoside (β -DM) à 0.06 % en masse et d'acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique (HEPES) à 20 mM. La concentration en PSI est de 20 $\mu g/ml$.

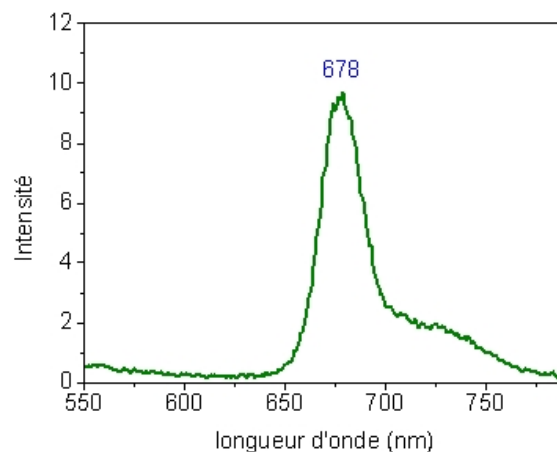


La figure 4.6 montre le spectre d'absorption du PSI couronne de *Synechocystis*. Nous voyons qu'il y a plusieurs pics caractéristiques avec deux maximums à 437 nm et 675 nm. Ces valeurs sont cohérentes avec celles de la littérature [178] pour un PSI couronne de *Synechococcus*. Ce spectre correspond à la superposition des spectres d'absorption des différents pigments qui constituent le PSI : les chlorophylles *a* (Chl *a*) et les β -carotènes. Les deux maximums d'absorption du PSI correspondent aux maximums d'absorption de la Chl *a* (430 nm et 662 nm) avec un léger décalage du fait de l'interaction qu'il y a entre les Chl *a* dans la protéine. En effet, la nature a optimisé le placement des Chl *a* pour avoir la meilleure interaction ce qui permet d'amener l'énergie lumineuse reçue par une Chl *a*

en périphérie vers le centre réactionnel.

Figure 4.7

Spectre de fluorescence du photosystème I couronne en solution. Le PSI couronne est suspendu dans une solution aqueuse, tamponnée à pH = 7.5, constituée de β -DM (0.06 % en masse) et d'HEPES (20 mM). La concentration en PSI est de 2 μ g/ml. La longueur d'onde d'excitation est de 408 nm et l'ouverture de fente du rayon incident est de 5 nm.



La figure 4.7 représente le spectre de fluorescence du photosystème I couronne pour une longueur d'onde d'excitation de 408 nm réalisé à température ambiante. Ce spectre présente un pic principal à 678 nm qui correspond à la désexcitation de Chl *a*, qui ne sont pas en résonance avec les autres Chl *a* de la protéine. Ce pic est un indicateur de la dégradation de la structure du PSI. Cependant, il est à noter que l'intensité de ce pic est très largement inférieure à l'intensité que l'on aurait avec la même concentration de Chl *a* libre en solution.

4.1.4 Conclusions

Le photosystème I est une protéine aux propriétés électroniques et optiques exceptionnelles. En effet, en plus d'effectuer une séparation de charge d'un point de vue énergétique avec un rendement quantique proche de 1, elle sépare les charges spatialement d'une distance de 6 nm. Ceci a pour effet de créer un moment dipolaire perpendiculaire à la protéine. Etant donné la sensibilité avérée d'un transistor à nanotubes de carbone, nous comptons détecter la formation du moment dipolaire à l'aide d'un CNTFET et ainsi utiliser le photosystème I comme grille optique pour le CNTFET. Dans la suite de ce chapitre, nous allons décrire les expériences réalisées dans ce but et les résultats obtenus.

4.2 Photosensibilisation des nanotubes de carbone par le photosystème I : l'affinité chimique

La première méthode que nous avons utilisée pour mettre en interaction le photosystème I avec un transistor à effet de champ à nanotubes de carbone (CNTFET) est l'affinité chimique de la protéine pour une surface aminée. En effet, le photosystème I couronne se colle naturellement par interaction électrostatique sur une surface d'oxyde de silicium aminée.

4.2.1 Fabrication et caractérisation d'un dépôt de PSI par affinité chimique

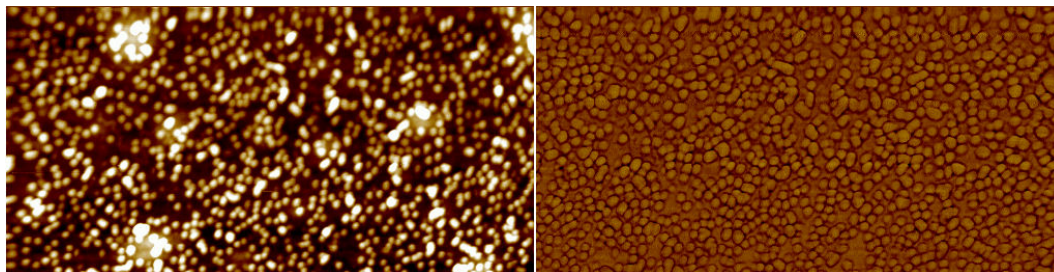


Figure 4.8

Image par microscopie à force atomique (AFM) d'un dépôt de PSI couronne sur de l'oxyde de silicium aminé. L'image de gauche (hauteur) et l'image de droite (phase) font $1\ \mu\text{m}$ de hauteur et $2\ \mu\text{m}$ de largeur. La surface est aminée par une méthode classique du laboratoire détaillée dans le chapitre 5. Une goutte de solution aqueuse de PSI couronne à $20\ \mu\text{g/mL}$ (20% en volume de glycérol, β -DM à 0.06 % en masse et d'HEPES à 20 mM) est mise en contact avec la surface pendant 45 secondes. La surface est ensuite rincée à l'eau mQ.

La figure 4.8 montre le dépôt du PSI couronne sur une surface aminée. Nous voyons que le dépôt est dense et monocouche. La mesure du diamètre de la protéine de 33 nm est en accord avec la valeur donnée dans la littérature [169]. Quant à la mesure de la hauteur de la protéine, les valeurs trouvées varient selon la durée d'attente entre le dépôt et la mesure. En effet, nous avons remarqué que la hauteur de la protéine diminuait avec le temps, ce qui semblerait indiquer une dégradation de la structure tertiaire. Mais si la mesure est effectuée sitôt le dépôt réalisé, nous trouvons une hauteur moyenne de 8 nm. Cette valeur est proche de la valeur de 9 nm déterminée par cristallographie. Ses observations montrent que la protéine de forme cylindrique est déposée à plat sur la surface.

De plus, nous savons que ce sont les 18 sous-unités de la couronne qui sont responsables de l'affinité chimique de la protéine pour la surface aminée. En effet, la figure 4.9 montre les images AFM de dépôt de PSI couronne et de PSI trimère de *Thermosynechococcus* sur une surface aminée dans les mêmes conditions de concentration et de temps de contact. Nous voyons qu'il n'y a presque pas de PSI trimère déposé alors que dans le cas du PSI couronne, nous obtenons une monocouche de protéines. Il est intéressant de noter que le temps de dépôt du PSI couronne n'est pas primordial. En effet, les images de dépôts avec des temps de contact de 45 s et de 4 min sont identiques. Il semble donc qu'il ne soit pas possible de déposer un nombre de PSI couronne supérieur à celui de la monocouche.

Ensuite nous avons regardé les propriétés optiques de cette monocouche de PSI couronne. Pour cela, nous avons déposé la protéine sur une lame de verre aminée commerciale. Les spectres d'absorption et de fluorescence de cette monocouche (Fig 4.10) sont identiques à ceux en solution (Fig 4.6 et 4.7). Précédemment, nous avons dit que l'intensité du pic de fluorescence était un bon indicateur de la dégradation de la structure de

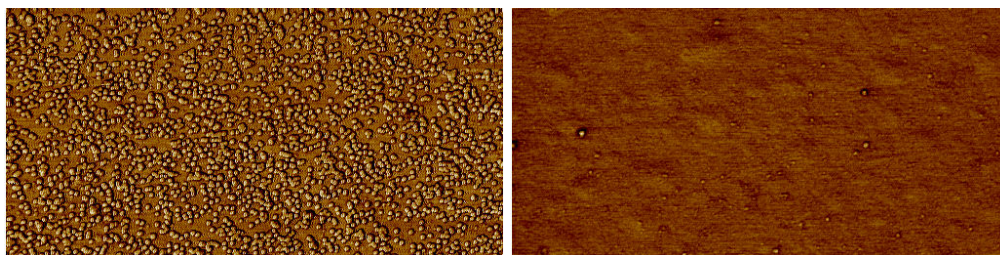


Figure 4.9

Illustration de l'influence de la couronne sur l'affinité chimique de la protéine pour une surface aminée. L'image de gauche (phase) montre le dépôt obtenu avec le PSI couronne. L'image de droite (phase) montre le dépôt obtenu avec le PSI trimère. Les conditions de dépôt sont dans les deux cas une concentration en protéine de 20 $\mu\text{g/mL}$ dans le tampon classique (20% en volume de glycérol, β -DM à 0.06 % en masse et d'HEPES à 20 mM) et un temps de contact entre la goutte et la surface de 4 min.

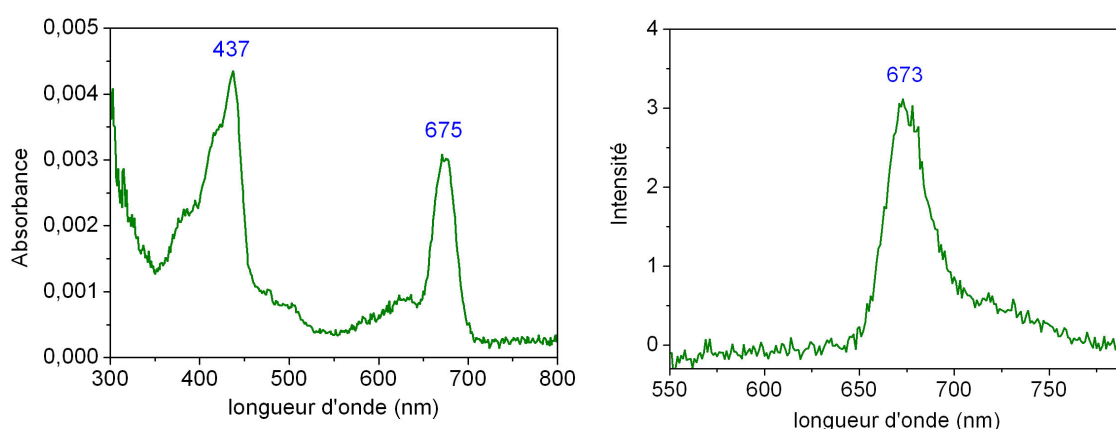


Figure 4.10

Spectre d'absorption et de fluorescence d'une monocouche de PSI couronne. L'image de gauche montre le spectre d'absorption. L'image de droite montre le spectre de fluorescence d'une monocouche de PSI couronne. Les conditions de dépôt sont une concentration en protéine de 20 $\mu\text{g/mL}$ dans le tampon classique (20% en volume de glycérol, β -DM à 0.06 % en masse et d'HEPES à 20 mM) et un temps de contact entre la goutte et la surface de 45 s. Les conditions de mesure de la fluorescence sont une longueur d'onde d'excitation est de 408 nm et une ouverture de fente du rayon incident est de 10 nm pour avoir un meilleur rapport signal sur bruit.

la protéine. Lorsque que l'on regarde l'intensité du pic obtenu avec la protéine immobilisée, en ayant au préalable renormalisé par rapport aux valeurs d'absorbance à 675 nm, nous voyons que cette valeur est toujours bien inférieure à l'intensité d'une solution de Chl

a libre à la même concentration. Nous pensons que c'est l'ajout de glycérol qui via des liaisons hydrogènes, permet de garder la structure intacte et par conséquence les propriétés de la protéine. Cette hypothèse est confirmée par les récents travaux de O'Neil *et al.* [179] qui ont encapsulé PSI dans un silicate et ont montré l'importance du glycérol pour la stabilisation de la structure de la protéine.

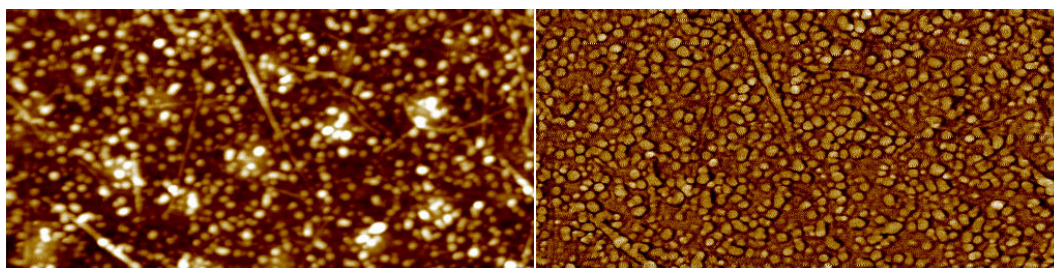


Figure 4.11

Image par microscopie à force atomique (AFM) d'un dépôt de PSI couronne en présence de NT. L'image de gauche (hauteur) et l'image de droite (phase) font 1 μm de hauteur et 2 μm de largeur. Tout d'abord, une solution de NT dans la NMP à 10 mg/L est mise en contact avec la surface aminée pendant 10 min. La surface est rincée à l'acétone. Ensuite, une goutte de solution aqueuse de PSI couronne à 20 $\mu\text{g/mL}$ (20% en volume de glycérol, β -DM à 0.06 % en masse et d'HEPES à 20 mM) est mise en contact avec la même surface pendant 45 s. La surface est rincée à l'eau mQ.

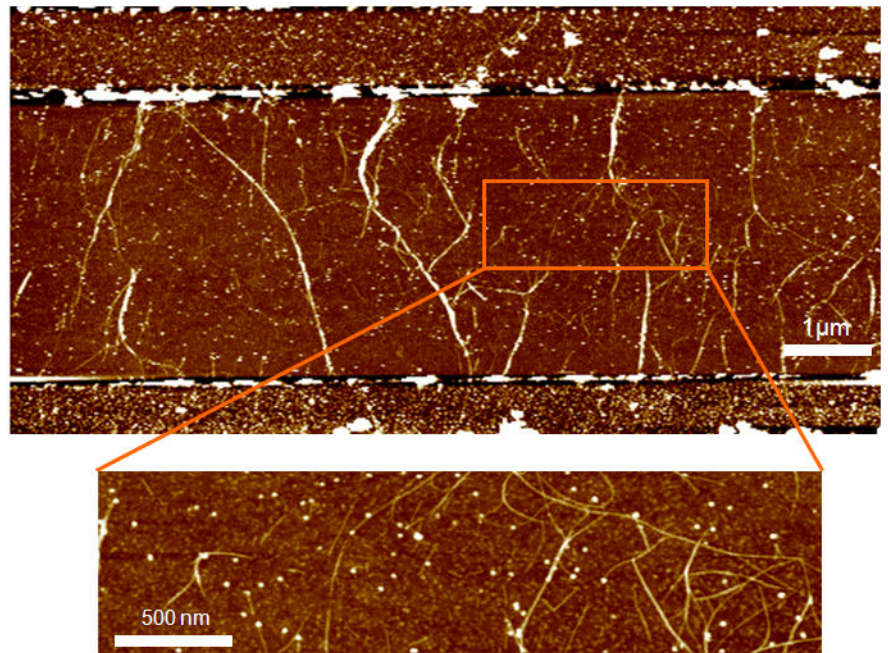
Pour savoir si cette méthode est viable en présence de nanotubes de carbone, un dépôt de PSI couronne a été réalisé sur une surface aminée où des NT ont été déposés au préalable également par affinité chimique. La figure 4.11 montre que la protéine est essentiellement déposée à côté des nanotubes de carbone. Cette méthode semble donc intéressante pour détecter la création du moment dipolaire de la protéine sous éclaircissement à l'aide d'un transistor à nanotubes de carbone.

Dans ce but, nous avons utilisé les CNTFET fabriqués par diélectrophorèse sélective dont les étapes de fabrication sont détaillées dans la partie 3.1. Ces CNTFETs sont obtenus par dépôt de NT par diélectrophorèse et à l'aide d'une surface aminée. Le PSI couronne est ensuite déposé sur le transistor par affinité chimique avec la surface (Fig 4.12). Nous voyons que le dépôt de protéines est moins important que dans les cas précédemment exposés. Nous pensons que ce phénomène est dû à une dégradation de la surface aminée au cours des étapes de fabrication.

En conclusion, nous venons de montrer qu'il est possible d'immobiliser PSI couronne sur un CNTFET par affinité chimique. De plus, nous avons vu que la protéine déposée garde ses propriétés optiques et électroniques. Dans la suite de l'exposé, nous allons nous intéresser à l'effet de la présence de la protéine sur les caractéristiques électriques du CNTFET.

Figure 4.12

Image AFM d'un dépôt de PSI couronne sur un CNTFET Une goutte de solution aqueuse de PSI couronne à 20 $\mu\text{g/mL}$ (20% en volume de glycérol, β -DM à 0.06 % en masse et d'HEPES à 20 mM) est mise en contact avec un CNTFET pendant 5 min. Le CNTFET est ensuite rincé à l'eau mQ. L'image du bas (hauteur) est un zoom d'une partie de l'image du haut.

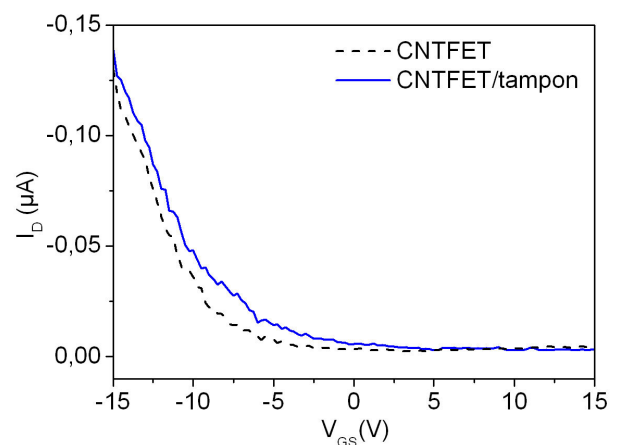


4.2.2 Effet statique de la présence de la protéine sur un CNTFET

Nous avons mesuré les caractéristiques $I_D(V_{GS})$ de plusieurs transistors avant et après dépôt du photosystème I couronne sur la surface aminée. Lors de ce dépôt, la protéine est en solution dans un tampon contenant de nombreuses espèces chargées. Etant donné la grande sensibilité des CNTFETs, nous avons, dans un premier temps, regardé l'effet du contact d'une goutte de solution tampon sur les $I_D(V_{GS})$ des CNTFETs. Toutes les mesures ont été réalisées à l'aide d'un analyseur paramétrique de semiconducteurs.

Figure 4.13

L'absence d'effet du tampon sur la caractéristique $I_D(V_{GS})$ d'un CNTFET. Une goutte de tampon (20% en volume de glycérol, β -DM à 0.06 % en masse et d'HEPES à 20 mM) est mise en contact avec un CNTFET pendant 5 min. Le CNTFET est ensuite rincé à l'eau mQ. Cette expérience a été réalisée six fois et a donné le même résultat à chaque fois. Les mesures électriques sont réalisées à $V_{DS} = -400 \text{ mV}$.



La figure 4.13 montre que le tampon n'a pas d'effet ou très peu sur les caractéristiques $I_D(V_{GS})$ d'un CNTFET.

Pour une même puce comprenant plusieurs transistors et pour un même dépôt de

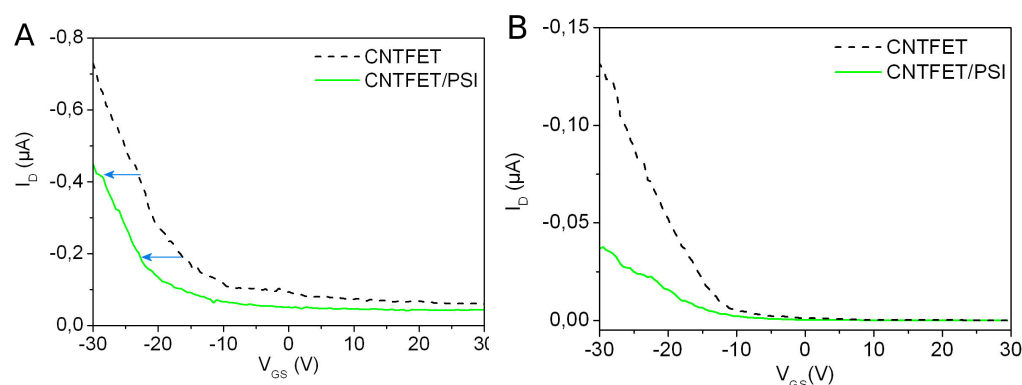


Figure 4.14

Illustrations des conséquences de la présence du PSI sur les caractéristiques $I_D(V_{GS})$ d'un CNTFET.

Les conditions de dépôt sont une concentration en protéine de 20 $\mu g/mL$ dans le tampon classique (20% en volume de glycérol, β -DM à 0.06 % en masse et d'HEPES à 20 mM) et un temps de contact entre la goutte et le CNTFET de 5 min. Le CNTFET est ensuite rincé avec de l'eau mQ. Les mesures électriques sont réalisées à $V_{DS} = -400$ mV.

PSI couronne, nous observons que le PSI couronne provoque deux modifications sur les caractéristiques $I_D(V_{GS})$ des CNTFETs (Fig 4.14). La figure 4.14 A montre qu'en présence du PSI il y a un décalage de la caractéristique vers les tensions de grille négatives. Ce phénomène indique un dopage des nanotubes de carbone par la protéine [180]. Au vu de l'image AFM du dépôt (Fig 4.12), il est difficile de savoir si ces effets sont plutôt dus aux PSI adsorbés sur le NT ou aux PSI adsorbés sur la surface près des NT. Par ailleurs, le décalage vers les tensions V_{GS} négatives indique que les PSI couronnes en contact avec les NT présentent une charge globale positive. Or la surface du photosystème I du côté de l'accepteur est plutôt chargée positivement pour favoriser l'interaction avec un des accepteurs participant à la photosynthèse, la ferrédoxine chargée négativement. Est-ce que le PSI déposé par affinité chimique a une orientation préférentielle ? C'est à cette question que nous tenterons de répondre à la fin de ce chapitre.

La figure 4.14 B montre le deuxième effet que nous avons observé en présence de PSI sur les caractéristiques $I_D(V_{GS})$. Cette fois-ci, il y a une diminution du courant dans l'état passant mais pas de décalage de tension de grille. Ce phénomène indique une modification de la barrière de Schottky à l'interface métal/NT due à l'adsorption de PSI à cette interface [181]. En effet, cette région est très sensible à l'adsorption de molécules qui provoque une modification du travail de sortie du métal et de la courbure des bandes à l'interface métal/NT.

En conclusion, nous voyons que la présence de PSI couronne déposée par affinité électronique a un effet sur les caractéristiques électriques des CNTFETs. Deux types d'interactions ont été observées :

- un mécanisme de type dopage de type n (faible) caractérisé par un décalage des courbes $I_D(V_{GS})$ vers les tensions de grille négatives,
- un mécanisme de type modification de la barrière de Schottky avec une diminution de l'efficacité d'injection de trous à l'interface métal/NT.

4.2.3 Effet optoélectronique

Nous avons ensuite regardé l'influence de la lumière sur le bio-hybride décrit précédemment. Pour cela, nous focalisons le faisceau lumineux provenant d'une source 1.5 AM à l'aide d'un microscope. La modification du facteur de grossissement du microscope permet ainsi de modifier la puissance optique incidente.

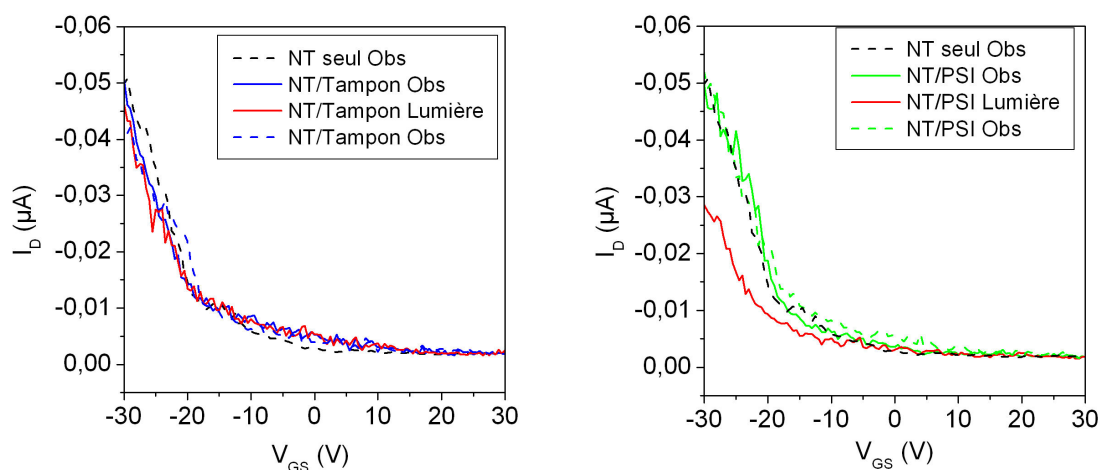


Figure 4.15

Effet d'une excitation lumineuse sur les caractéristiques $I_D(V_{GS})$ d'un CNTFET en présence de PSI. La figure de gauche représente les caractéristiques électriques d'un CNTFET ayant été mis en contact pendant 30 min avec le tampon de PSI composé de glycérol, β -DM à 0.06 % en masse et d'HEPES à 20 mM. La figure de droite montre les mesures réalisées sur le même CNTFET mais cette fois mis en contact avec le PSI en solution à 20 μ g/mL dans son tampon pendant 1H30. Les mesures sont faites à $V_{DS} = -400$ mV et avec une puissance optique de 21 mW/cm². Entre chaque mesure, les phases d'obscurité et d'éclairement durent 5 min.

La figure 4.15 compare l'évolution des caractéristiques $I_D(V_{GS})$ dans l'obscurité et sous excitation lumineuse d'un même transistor en présence ou non de PSI déposé sur la surface aminée du CNTFET. Dans le cas du CNTFET seul, la lumière n'a aucun effet sur les caractéristiques électriques du transistor. Dans le cas du CNTFET en présence de PSI, nous voyons une diminution du courant de drain dans l'état passant sans décalage de tension sous éclaircissement. Ces observations semblent indiquer que la séparation de charge photo-induite qui crée un moment dipolaire dans le PSI modifie la barrière de Schottky à l'interface NT/électrode.

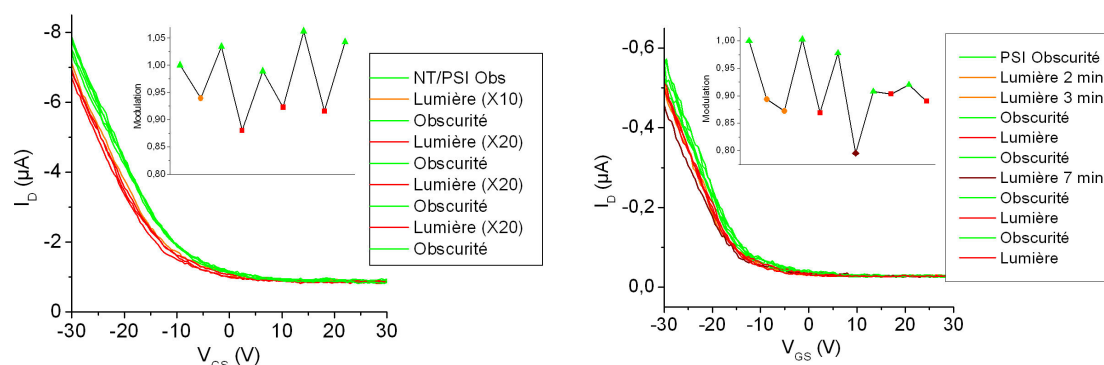


Figure 4.16

Effet de la durée d'éclairement et de la puissance optique sur les caractéristiques électriques d'un bio-hybride CNTFET/PSI. Les figures montrent les mesures réalisées sur des CNTFET mis en contact avec le PSI en solution à 20 $\mu g/mL$ dans son tampon pendant 1H30. Les mesures sont faites à $V_{DS} = -400$ mV et avec une puissance optique de 21 mW/cm² pour le grossissement X 10 et 85 mW/cm² pour le grossissement X 20. Entre chaque mesure, les phases d'obscurité et d'éclairement durent 5 min sauf si précision.

Mais comme dans le cas de l'effet statique de PSI sur un CNTFET, nous observons sur d'autres dispositifs un autre effet de lumière. La figure 4.16 de gauche montre que la lumière provoque un décalage des caractéristiques vers les tensions de grille négatives c'est-à-dire un mécanisme de type dopage. La figure 4.16 de droite montre le même effet optoélectronique que précédemment, un mécanisme de type barrière de Schottky. Nous pouvons comme, dans le cas de l'effet statique, supposer que la présence de ces deux mécanismes est due à la position du PSI sur le CNTFET.

De plus, les figures 4.16 montrent l'influence sur l'effet optoélectronique de la puissance optique de la lumière incidente et de la durée d'éclairement. Nous remarquons que l'amplitude de l'effet optoélectronique dépend de la quantité de photons incidents. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait que le PSI n'est pas saturé en photons. En effet, la quantité de photons permettant la séparation de charge qui arrive sur un PSI est d'environ 1 photons/2 ms pour une puissance de 21 mW/cm². Or le PSI après absorption d'un photon met 10 μs à effectuer une séparation complète des charges alors que la recombinaison des charges $P700^+A_1^-$ prend 10-250 μs [175] et 1 ms pour le $P700^+F_X^-$. Cela signifie que la protéine n'est pas saturée en photons et donc que la protéine n'est pas tout le temps dans son état excité. La création du moment dipolaire est donc limité par le nombre de photons incidents.

Pour améliorer les effets optoélectroniques, il faut donc augmenter la quantité de photons incidents. Pour cela, nous avons augmenté la puissance optique de la lumière incidente (de 21 à 85 mW/cm²). La figure 4.16 montre que pour une même durée d'éclairement la diminution de courant est plus importante avec une plus forte puissance optique. Toutefois, nous ne pouvons pas attribuer cette augmentation de l'effet optoélectronique au

PSI, du fait qu'à la puissance optique utilisée, les CNTFETs seuls présentent également le même effet optoélectronique (Fig 4.17).

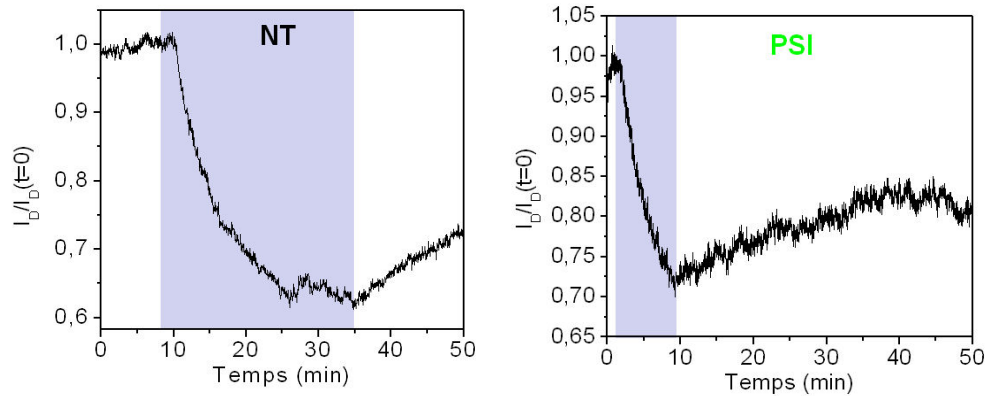


Figure 4.17

Dynamique de l'effet optoélectronique sur un CNTFET et sur un bio-hybride CNTFET/PSI. La figure de gauche montre l'évolution du courant de drain d'un CNTFET en présence ou en l'absence de lumière. La figure de droite montre la même évolution mais pour un CNTFET mis en contact avec le PSI en solution à 20 $\mu\text{g/mL}$ dans son tampon pendant 1h30. Les mesures sont faites à $V_{DS} = -400$ mV et avec une puissance optique de 85 mW/cm². La zone bleue correspond à la période d'éclairement du dispositif.

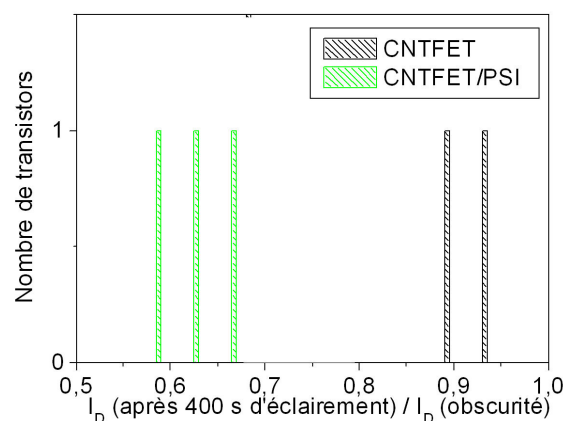
Dans le cas des NT seuls, la diminution du courant de drain sous éclairement est due au piégeage photo-induit de trous dans l'oxyde de silicium [182]. Ce phénomène provoque un décalage de la tension de grille vers les valeurs négatives ce qui induit une diminution du courant de drain à V_{GS} constant. De plus, il est très difficile de dissocier les effets dus au piégeage de charges de ceux dus au PSI étant donné que les dynamiques sont très similaires (Fig 4.17). Pour essayer de décorréler ces deux effets, nous avons augmenté la puissance optique de la lumière incidente et nous avons mesuré la modulation du courant de drain sous éclairement pour des CNTFETs et des CNTFET/PSI pour des gammes de courant identiques. En effet, pour des problèmes inhérents à la fabrication des bio-hybrides, nous n'avons pas pu mesurer les dynamiques sur le même CNTFET en présence ou en absence de PSI.

Nous voyons que pour des gammes de courant identiques (nA), la diminution photo-induite du courant de drain semble plus importante dans le cas des bio-hybrides (Fig 4.18). Néanmoins d'autres mesures complémentaires restent à faire pour confirmer cette tendance en augmentant le dépôt de PSI.

En conclusion, nous avons montré qu'il est possible de photosensibiliser un transistor à nanotubes de carbone à l'aide d'une protéine photosynthétique, le photosystème I (PSI). Pour cela, nous avons utilisé l'affinité chimique naturelle du PSI pour déposer la protéine préférentiellement à côté des nanotubes de carbone constituant le CNTFET. Après dépôt

Figure 4.18

Statistique de la modulation du courant de drain photo-induite pour des CNTFETs et pour des bio-hybrides. La figure représente le pourcentage de perte en courant de drain après 400 s d'éclairement (534 mW/cm^2). Les mesures sont réalisées à $V_{DS} = -400 \text{ mV}$ et à $V_{GS} = 0 \text{ V}$.



de la protéine, nous avons vu deux types d'effets sur les caractéristiques électriques du CNTFET, soit un dopage des NT par la protéine, soit une modification de la barrière de Schottky à l'interface métal/NT. De plus, nous avons montré la sensibilité de ce bio-hybride à la lumière. En effet, de manière générale, l'excitation photo-induite du PSI provoque la légère diminution du courant dans le CNTFET. En tentant d'améliorer cet effet optoélectronique par l'augmentation de la puissance optique, nous avons vu un effet parasite dû au piégeage de charges dans l'oxyde.

Pour véritablement conclure sur l'effet de la protéine seule, il faudrait augmenter la quantité de PSI déposés. Or, au cours des différentes étapes de fabrication, la surface aminée se dégrade, il est donc impossible d'obtenir des dépôts denses de PSI par cette méthode. C'est pour cela que nous avons opté pour le dépôt d'un film dense de PSI par évaporation sous vide.

4.3 Photosensibilisation d'un CNTFET par un film de PSI

Nous venons de voir qu'à cause de l'effet parasite photo-induit de l'oxyde de silicium, il est nécessaire d'augmenter la densité de PSI en contact avec les nanotubes de carbone. Pour cela, nous avons déposé sur un transistor à nanotubes de carbone un film de photosystème I.

4.3.1 Fabrication et caractérisation d'un film de PSI

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé une méthode différente de la précédente pour réaliser plus rapidement des transistors à nanotubes de carbone. Des paires d'électrodes d'espacement de $4 \mu\text{m}$ sont tout d'abord réalisées sur un substrat de silicium dopé n avec une couche d'oxyde de silicium de 150 nm par enrésinement, lithographie optique et évaporation de métal (Cr/Au). Des nanotubes de carbone suspendus dans une solution aqueuse de F127 à 2% sont alors déposés sur le substrat par des séries de *spincoating*/chauffage/rinçage. Les NT entre les électrodes sont ensuite protégés à l'aide

d'une résine positive (FOx 12) par lithographie et le reste des NT est alors détruit par gravure ionique réactive. Toutes ces étapes sont plus largement détaillées dans le chapitre 5.

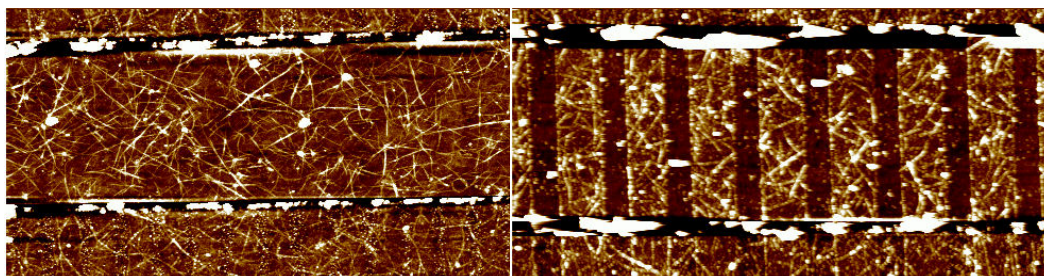


Figure 4.19

Images AFM des transistors réalisés par *spincoating*. La figure de gauche montre le transistor obtenu lorsque tous les NT sont protégés par la résine FOx de la gravure ionique réactive (RIE). La figure de droite montre le transistor obtenu après RIE de bandes de NT. Les NT non protégés sont bien éliminés par la RIE. Les images font $5\ \mu\text{m}$ par $10\ \mu\text{m}$.

Les transistors obtenus par cette méthode ont des valeurs de modulation moyennes. Dans le souci d'améliorer les performances de nos bio-hybrides, un deuxième type de transistor a été conçu. Pour améliorer la modulation, nous avons diminué la probabilité d'avoir des chemins entièrement métalliques en protégeant des bandes de NT au lieu de protéger tout le réseau de NT par la résine positive. La figure 4.19 montre les images AFM des deux types de transistors obtenus.

La figure 4.20 montre les courbes $I_D(V_{GS})$ des deux types de transistors obtenus. Dans le cas des bandes de NT, les mesures électriques ont été réalisées sur un espacement source-drain de $2\ \mu\text{m}$ car il n'y avait plus de courant avec l'espacement de $4\ \mu\text{m}$. Or si l'on diminue l'espacement entre les électrodes, on augmente la probabilité d'avoir un chemin entièrement métallique. Néanmoins, les transistors à bandes de NT présentent des modulations dix fois supérieures à celles des transistors à réseaux de NT. De plus ces derniers nous permettront une meilleure précision étant donné que les courants mesurés sont de l'ordre du μA .

Le photosystème I en solution à $20\ \mu\text{g/mL}$ dans un tampon aqueux composé de β -DM (0.06 %) et d'HEPES (20 mM) est déposé par évaporation sous vide sur les transistors à nanotubes de carbone. Nous obtenons alors un film déposé sur les transistors composé de PSI, de β -DM, d'HEPES et de molécules d'eau restantes (Fig 4.21). Nous nous sommes ensuite intéressés aux propriétés électroniques et optoélectroniques d'un tel dispositif.

4.3.2 Effet intrinsèque du film sur un CNTFET

Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet intrinsèque du film de photosystème I couronne sur les transistors à nanotubes de carbone. Nous avons donc mesuré les ca-

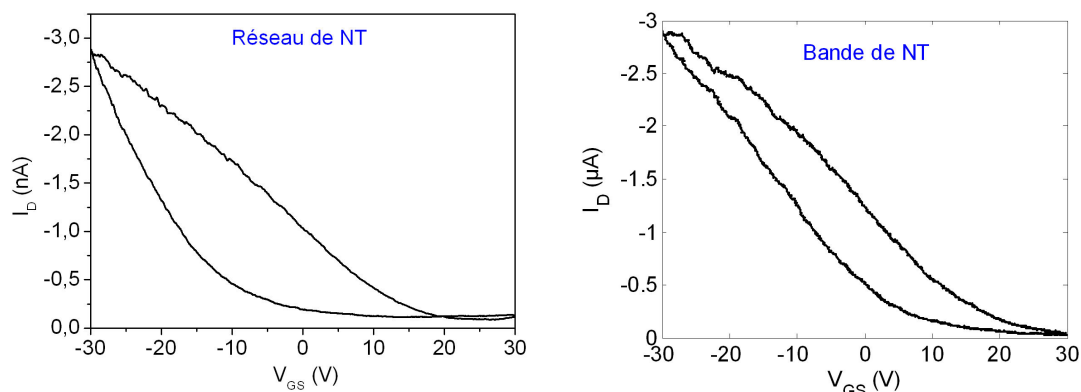
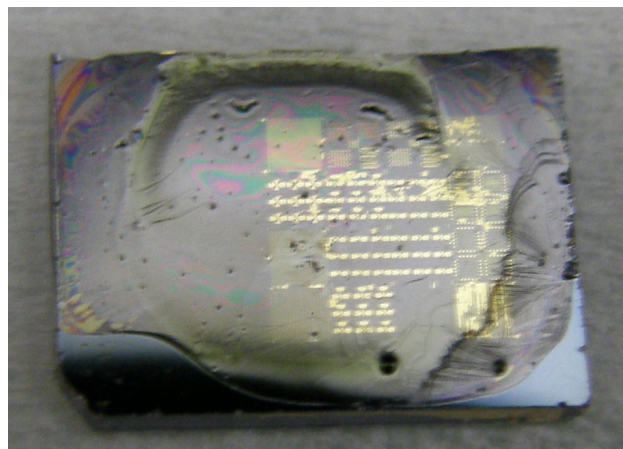


Figure 4.20

Caractéristiques $I_D(V_{GS})$ de transistors à réseau de NT et à bandes de NT. La figure de gauche montre la meilleure caractéristique électrique obtenue avec un transistor à réseau de NT avec un espacement source-drain de $4\ \mu\text{m}$. La figure de droite montre la caractéristique électrique d'un transistor à bandes de NT avec un espacement source-drain de $2\ \mu\text{m}$. Les mesures sont réalisées à $V_{DS} = -400\ \text{mV}$.

Figure 4.21

Photographie d'un dispositif après dépôt du photosystème I sous vide.



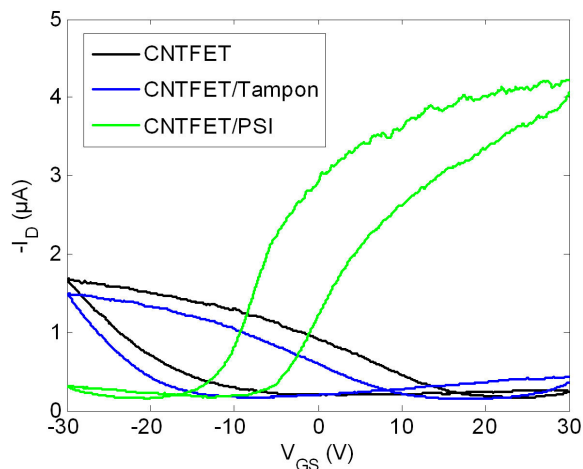
ractéristiques $I_D(V_{GS})$ de plusieurs transistors avant et après dépôt du film de PSI. Toutes les mesures ont été réalisées à l'aide d'un amplificateur de courant, de deux sources de tension et d'un oscilloscope.

La figure 4.22 montre les caractéristiques électriques d'un CNTFET à l'état initial, après dépôt sous vide du tampon et après dépôt du film de PSI. Nous voyons, dans un premier temps, que le tampon a un léger effet sur les caractéristiques électriques du CNTFET. Nous voyons un décalage de la tension de seuil vers les valeurs négatives et l'apparition d'un faible courant d'électrons. Mais ces modifications sont vraiment minimales comparées à celles observées dans le cas du film de PSI.

En effet, en présence de PSI, nous voyons l'apparition d'un fort courant d'électrons à

Figure 4.22

Illustration de l'effet d'un film de PSI déposé sur un CNTFET. La courbe noire représente la caractéristique $I_D(V_{GS})$ d'un CNTFET seul. La courbe bleue montre la caractéristique $I_D(V_{GS})$ d'un CNTFET après dépôt sous vide du tampon utilisé (β -DM à 0.06 %, HEPES à 20 mM et eau mQ) avec le PSI. La courbe verte montre la caractéristique $I_D(V_{GS})$ d'un CNTFET après dépôt sous vide d'un film de PSI dans son tampon à 20 $\mu\text{g/mL}$. Les mesures sont réalisées à $V_{DS} = -400$ mV.)



V_{GS} positif avec en plus un décalage de la tension de seuil. Ce dernier effet nous indique que la présence de la protéine induit un fort dopage des nanotubes et le décalage vers les valeurs négatives semble indiquer que la surface de la protéine qui est en interaction avec le nanotube est plutôt chargée positivement. Néanmoins nous ne pouvons conclure quant à l'orientation de la protéine dans le film. En effet, nous avons pu déterminer par comparaison entre le spectre d'absorption d'une monocouche de protéine et celui du film que ce film est constitué de six monocouches successives de protéines dans le cas idéal de couches continues. Nous ne pouvons donc pas savoir quel sera l'effet d'une protéine située au dessus d'une autre sur le NT.

De plus, il est difficile de savoir si l'apparition du courant d'électron est due seulement au dopage ou à un effet concerté dû à la modification de la barrière de Schottky et au dopage. Mais nous pouvons raisonnablement penser que la modification des caractéristiques électriques du transistor est provoquée par ces deux phénomènes en même temps. En effet, dans le cas du dépôt par affinité chimique où la protéine se dépose aléatoirement aux contacts ou aux abords du NT, nous avons observé distinctement ces deux effets sur plusieurs transistors. Et donc, en augmentant la quantité de PSI déposés, nous favorisons la présence de la protéine aux interfaces métal/NT et aussi aux abords des NT.

En conclusion, nous voyons que le dépôt d'un film de photosystème I provoque une modification significative de la caractéristique électrique d'un transistor à nanotubes de carbone. En effet, nous voyons que les effets précédemment observés dans le cas de l'affinité chimique sont grandement augmentés avec un taux de couverture élevé en PSI. Il est difficile de savoir quel effet (dopage ou barrière de Schottky) est responsable de la modification des caractéristiques $I_D(V_{GS})$ du CNTFET. Néanmoins, le fort décalage de la tension de seuil nous indique que l'effet prépondérant est le dopage des NT par la protéine. Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'effet de la lumière sur ce bio-hybride CNTFET/film de PSI.

4.3.3 Effet optoélectronique du film de PSI

Nous avons ensuite regardé l'influence de la lumière sur le bio-hybride décrit précédemment. Pour cela, nous focalisons le faisceau lumineux provenant d'une source 1.5 AM à l'aide d'une lentille. De plus, un filtre passe-haut a été utilisé pour ne laisser passer que les photons de longueur d'onde supérieure à 630 nm.

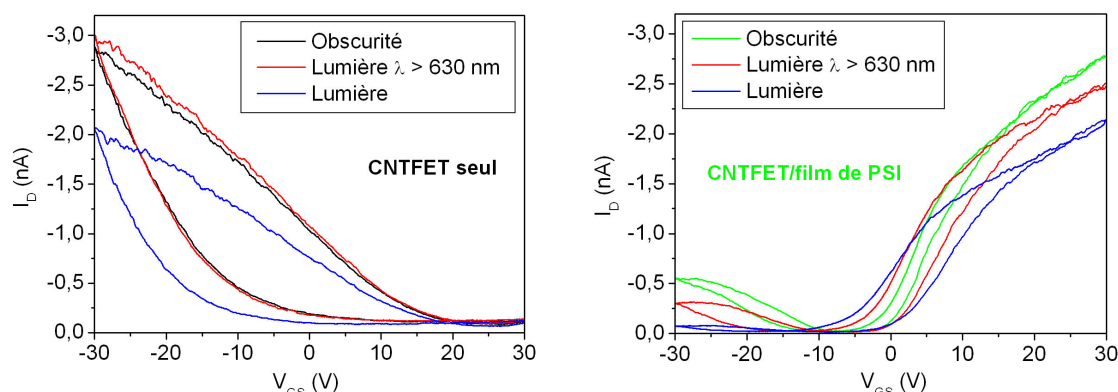


Figure 4.23

Effet d'une excitation lumineuse sur les caractéristiques $I_D(V_{GS})$ d'un CNTFET en présence ou non de PSI. La figure de gauche représente les caractéristiques électriques d'un CNTFET. La figure de droite montre les mesures réalisées sur le même CNTFET après dépôt d'un film de PSI dans les conditions exposées précédemment. Les mesures sont faites à $V_{DS} = -400$ mV et avec une puissance optique de 110 mW/cm^2 en lumière blanche et de 70 mW/cm^2 avec le filtre optique.

La figure 4.23 montre les caractéristiques électriques de CNTFET et de biohybrides avant et après photoexcitation à l'aide d'une lumière blanche ou d'une lumière rouge ($\lambda > 630$ nm). Ces courbes sont représentatives des effets observés sur plusieurs dispositifs.

Dans le cas du CNTFET seul (Fig 4.23 gauche), nous observons un décalage de la tension de seuil provoqué par le piégeage de charges photo-induit dans l'oxyde de silicium [183]. Par contre, nous voyons que l'utilisation d'un filtre optique permet d'éviter cet effet parasite. Par la suite l'utilisation de ce filtre nous permettra de différencier l'effet du piégeage de charges et de celui induit par la protéine.

Dans le cas du bio-hybride (Fig 4.23 droite), nous remarquons que la lumière blanche et la lumière rouge induisent la même modification des caractéristiques électriques du CNTFET/film de PSI. En effet, sous éclairage, il y a une diminution du courant d'électrons et de trous. Dans le cas de la conduction des électrons (V_{GS} positif), nous remarquons que la diminution du courant ne s'accompagne pas d'un décalage de la tension de seuil contrairement au cas de la conduction des trous. Or, nous avons vu précédemment que le simple dépôt d'un film de PSI provoque un dopage des NT et une modification de la barrière de Schottky. Il semble donc que la diminution du courant des trous et des

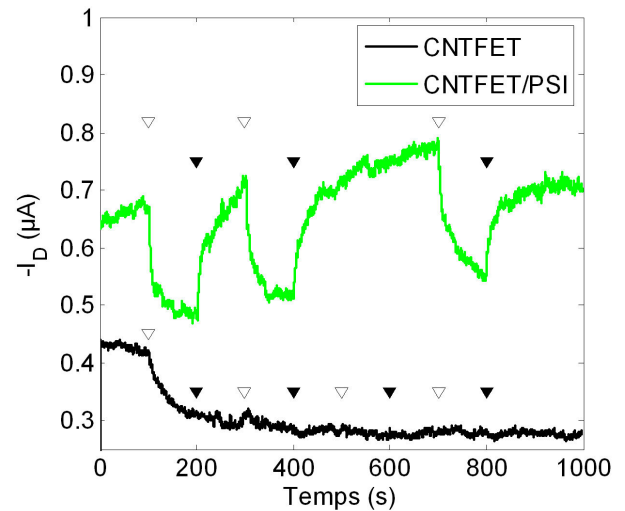
électrons soit due respectivement à un dopage plus important du NT provoqué par la création photo-induite du moment dipolaire de PSI et à l'augmentation du travail de sortie de l'électrode sous l'effet du moment dipolaire.

La modification du travail de sortie d'un métal par un moment dipolaire est depuis longtemps étudié. Stiller *et al.* [184] ont montré l'augmentation du travail de sortie d'une électrode d'or couverte par une couche de thiols auto-assemblés. Par ailleurs, ils ont également montré la possibilité de photo-induire ce changement en utilisant une molécule d'azobenzène dont la photo-isomérisation provoque une modification de son moment dipolaire. Par la suite, d'autres groupes se sont intéressés à l'effet de l'orientation du moment dipolaire sur le travail de sortie de l'électrode. En particulier, Alloway *et al.* [185] ont montré que la modification du travail de sortie est inversée si le dipôle est inversé mais avec un effet moindre. Or dans notre cas, nous ne connaissons pas l'orientation de la protéine, il faudrait donc contrôler l'orientation de la protéine pour pouvoir améliorer les effets opto-électroniques observés. Par la suite, nous verrons les stratégies envisagées pour orienter le PSI.

En ce qui concerne le dopage, Bradley *et al.* [186] ont montré que même avec une orientation aléatoire de dipôles, il y avait un décalage de la tension de seuil certes moins important que dans le cas d'une orientation contrôlée.

Figure 4.24

Dynamique de l'effet optoélectronique observé sur le CNTFET et le bio-hybride. La courbe noire montre l'évolution du courant de drain d'un CNTFET en présence ou l'absence de lumière. La courbe verte montre la même évolution mais pour un bio-hybride CNTFET/film de PSI. Les mesures sont faites à $V_{DS} = -400$ mV, $V_{GS} = -5$ V et avec une lumière blanche de puissance optique égale 110 mW/cm^2 . Les triangles vides et pleins indiquent respectivement le début d'une période d'éclairement et d'obscurité.

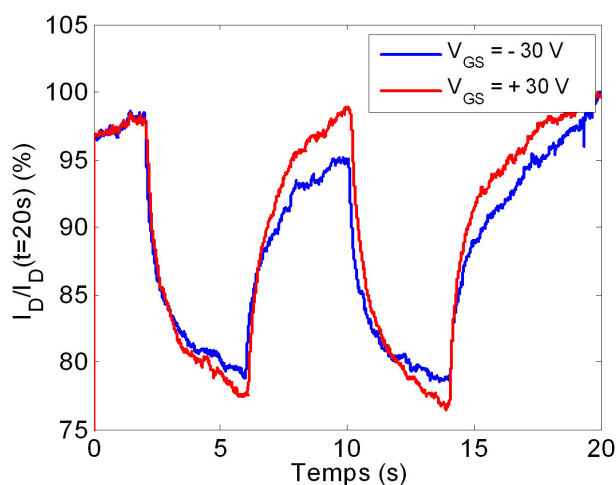


Pour confirmer que l'effet observé est bien dû au PSI et non à l'oxyde de silicium, nous avons comparé la dynamique de l'effet optoélectronique d'un CNTFET et d'un CNTFET/film de PSI (Fig 4.24). Nous remarquons que, dans le cas du CNTFET, la diminution de courant induite par le piégeage de charge est un phénomène lent et irréversible dans la gamme de temps étudiée contrairement au cas du bio-hybride, où la diminution du courant est plus rapide et surtout réversible.

La figure 4.25 montre la dynamique de la diminution photo-induite du courant à différentes tensions de grille. La vitesse de diminution du courant ne dépend pas de la tension de grille. Ce phénomène s'explique par le fait que la diminution du courant causée par la création du moment dipolaire est limitée par la quantité de photons incidents. En effet, à

Figure 4.25

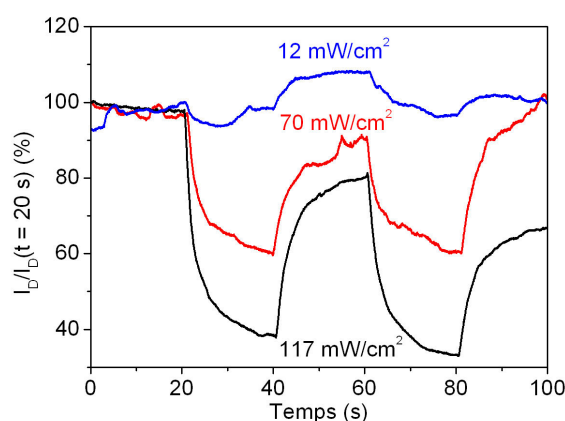
Effet de la tension de grille sur la dynamique de l'effet optoélectronique. Les mesures sont faites à $V_{DS} = -400$ mV et avec une lumière blanche de puissance optique égale 110 mW/cm^2 .



la puissance optique utilisée, il y a environ 5 photons/2 ms qui arrive sur le photosystème I mais dans le cas du film de PSI il y a 6 protéines les unes sur les autres ce qui fait que les protéines les plus proches des NT ne sont pas saturées en photons.

Figure 4.26

Effet de la puissance optique de la lumière incidente sur la dynamique de l'effet optoélectronique. Les mesures sont faites à $V_{DS} = -400$ mV et à $V_{GS} = -20$ V

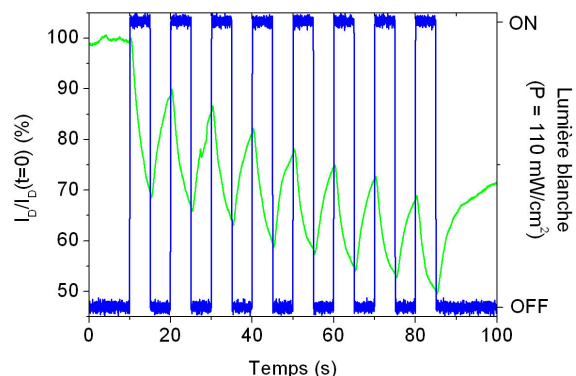


Nous avons donc regardé l'effet de la puissance optique sur la dynamique de l'effet optoélectronique. La figure 4.26 montre que la vitesse de diminution du courant dépend fortement de la quantité de photons incidents, cela confirme bien l'hypothèse faite précédemment. En effet, la rapidité de réponse de notre bio-hybride dépend de la lumière incidente. Par ailleurs, cette expérience a été réalisée avec un CNTFET constitué de bandes de NT et nous voyons que la diminution du courant y est plus importante que dans le cas du réseau de NT. Le CNTFET fait par bandes de NT ayant une meilleure modulation semble plus sensible au moment dipolaire créé par la protéine.

Nous avons également regardé la robustesse de l'effet optoélectronique de notre dispositif en effectuant plusieurs cycles lumière/obscurité. Nous voyons que, malgré la dérive du courant, il est toujours possible de discriminer les deux niveaux de courant sous éclaircissement et dans l'obscurité. Nous pouvons dire que le bio-hybride est un dispositif robuste et ce malgré l'apparente fragilité de la protéine. Il serait intéressant de tester le dispositif

Figure 4.27

Illustration de la robustesse de l'effet optoélectronique du bio-hybride. La courbe verte représente l'évolution du courant de drain en fonction du temps. La courbe noire représente la commande électrique permettant d'éclairer ou non le dispositif. Les mesures sont faites à $V_{DS} = -400$ mV, à $V_{GS} = -20$ V et d'une lumière blanche de puissance optique de 117 mW/cm^2 .



après quelques jours pour connaître la durée de vie du PSI dans des conditions aussi drastiques.

En conclusion, nous avons démontré qu'il est possible de réaliser un dispositif nano-électronique CNTFET/photosystème I où les protéines conservent leurs propriétés originales et où il y a une forte interaction entre les deux composants : le nanotube et le photosystème I. Nous avons observé que le simple dépôt d'un film de PSI change considérablement les propriétés du CNTFET. En effet, il y a apparition d'un courant de conduction d'électrons et une diminution du courant de trous principalement provoqué par le dopage des NT par la protéine mais également à cause d'une modification de la barrière de Schottky. Ensuite nous avons montré les propriétés optoélectroniques de notre dispositif. Sous éclairage, il y a diminution du courant d'électrons et de trous provoquée par la création du moment dipolaire dans la protéine et due au piégeage de charge dans l'oxyde. De plus, nous avons vu que cet effet était limité par la quantité de photons incidents et non par les performances de notre dispositif. Nous avons également montré la robustesse du bio-hybride au cycle lumière/obscurité. Toutes ces observations nous permettent d'affirmer que l'intégration du photosystème I dans un dispositif électrique est réalisable malgré l'apparente fragilité d'une protéine.

Néanmoins, il semble nécessaire de contrôler l'orientation de la protéine sur les NT et/ou à l'interface métal/NT pour pouvoir augmenter l'effet de la création photo-induite du moment dipolaire sur le courant du CNTFET et pour essayer de mieux comprendre l'importance des différents mécanismes d'interaction. La fin de ce chapitre sera consacrée aux différentes stratégies envisagées pour orienter la protéine.

4.4 Orientation du photosystème I

Nous venons de montrer que le photosystème I garde ses propriétés une fois déposé sur une surface et en conditions quasi-anhydres en utilisant un transistor à NT comme sonde. Dans la perspective d'utiliser le PSI pour des applications photovoltaïques, c'est-à-dire de récupérer l'électron photogénéré par la protéine, nous devons contrôler son orientation. Dans la suite de l'exposé, nous parlerons des différentes stratégies envisagées pour orienter le photosystème I.

4.4.1 Orientation naturelle

Avant d'envisager des stratégies d'orientation, nous avons, dans un premier temps, essayé de déterminer l'orientation naturelle de la protéine sur une surface. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, le PSI couronne se dépose spécifiquement sur les surfaces aminées par affinité chimique. De plus, nous avons vu que cette affinité est essentiellement due aux sous-unités constituant la couronne. Mais nous ne savons pas si cette interaction est orientée. Pour essayer de déterminer l'orientation de la protéine, nous avons utilisé deux techniques : la microscopie de potentiel de surface (KPFM pour *Kelvin Probe Force Microscopy*) et la microscopie à force électrostatique (EFM pour *Electrostatic Force Microscopy*).

Le KPFM consiste à appliquer une différence de potentiel entre la pointe AFM et la surface de l'échantillon. La pointe reste à une hauteur constante de l'échantillon sans osciller et mesure la différence entre le potentiel de l'objet observé et le potentiel moyen de la surface. L'EFM consiste également à appliquer une différence de potentiel entre la pointe et la surface. Mais, cette fois-ci, la pointe mesure la différence de fréquence d'oscillation due à l'attraction ou à la répulsion d'une pointe chargée avec l'échantillon à une hauteur donnée.

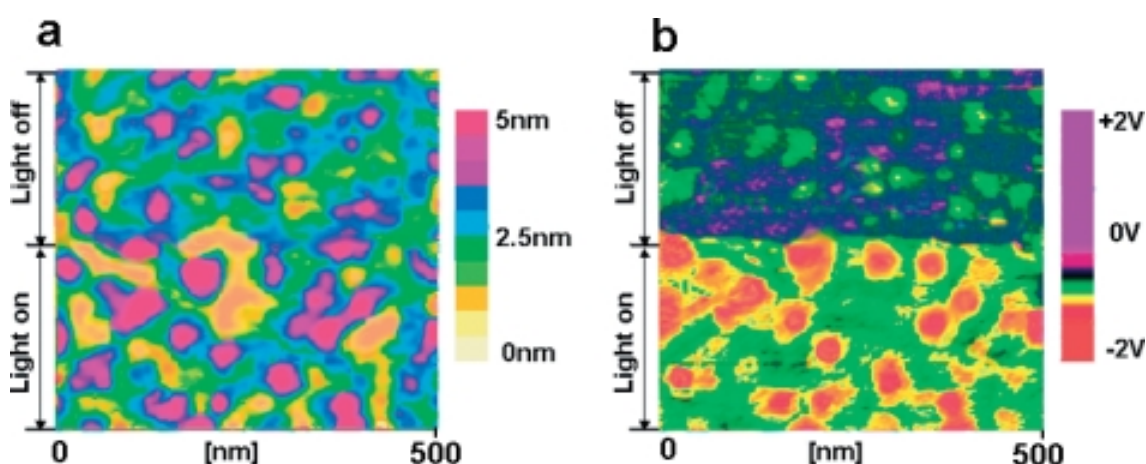


Figure 4.28

Illustration de la séparation de charge du PSI sous éclairage par KPFM. La figure *a* montre l'image en topographie d'un dépôt de PSI sur or. Le PSI, faisant 9 nm de haut, est représenté par des taches roses. La figure *b* montre l'image en potentiel du PSI à l'obscurité et sous éclairage.

L'utilisation du KPFM pour détecter la séparation de charge photo-induite du PSI a déjà été décrite dans la littérature. En effet, Frolov *et al.* [176] ont déposé un PSI, où plusieurs acides aminés ont été mutés pour ajouter des fonctions cystéines, sur une surface d'or et ont regardé l'effet de la lumière sur l'état de charge de la protéine. La figure 4.28 montre que sous éclairage il y a une modification du potentiel de la protéine et que le sens de cette variation est le même pour toutes les protéines. Comme prévu, la face de la protéine

où des cystéines ont été ajoutées a une forte affinité pour la surface d'or ce qui permet d'avoir une orientation préférentielle.

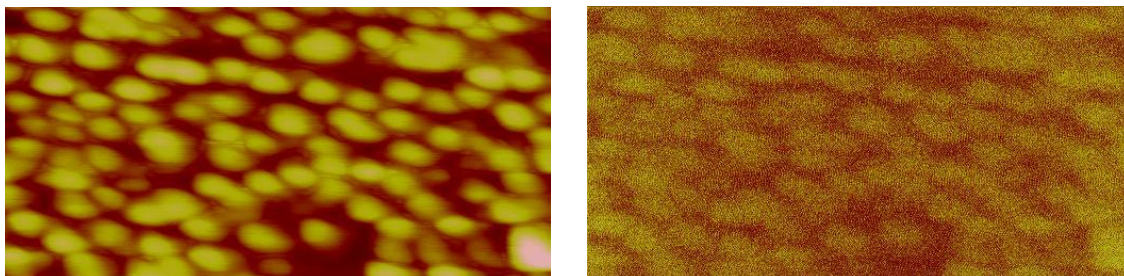


Figure 4.29

Image par microscopie à force électrostatique du photosystème I déposé sur un oxyde de silicium aminé.

Dans notre cas, nous avons cherché à connaître l'orientation naturelle de la protéine sur un oxyde de silicium aminé. Pour cela, des images du PSI déposé par affinité chimique ont été réalisées par EFM et KPFM à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) avec Denis Tondelier. Lors de l'EFM nous n'observons pas de différence entre PSI dans l'obscurité et sous éclairage. Nous voyons que l'image en fréquence suit bien l'image en hauteur (Fig 4.29), donc PSI serait plutôt chargé négativement. Or lorsque nous avons changé le voltage de la pointe pour le voltage opposé ($-2V \rightarrow +2V$) nous avons obtenu la même image. Si l'EFM avait détecté une charge intrinsèque de surface, le contraste aurait été inversé. L'hypothèse que nous avons envisagée est un couplage capacitif entre la pointe et la protéine ce qui donnerait toujours une image en répulsion. Un couplage capacitif signifie que l'on charge ou décharge la protéine avec la pointe ce qui lui confère la même charge que la pointe. Pour éviter cet effet nous sommes passés à l'imagerie KPFM car il n'y a plus d'oscillation (pas de contact) de la pointe et donc le risque de charger la protéine est diminué.

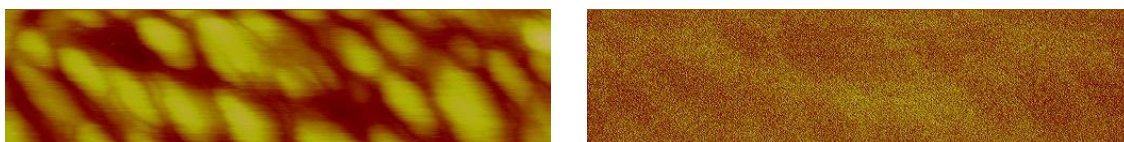


Figure 4.30

Image par KPFM du photosystème I déposé sur un oxyde de silicium aminé.

En mode KPFM, nous n'avons toujours pas vu de différence entre l'échantillon dans l'obscurité et sous éclairage. Nous remarquons que les taches sombres en potentiel correspondent bien aux PSI en hauteur. Cette image montre que le potentiel de la protéine

est légèrement inférieur au potentiel de la surface ($V_m = 0.35V$). Mais il n'y a rien de très significatif vu le faible signal mesuré, nous sommes en limite de détection.

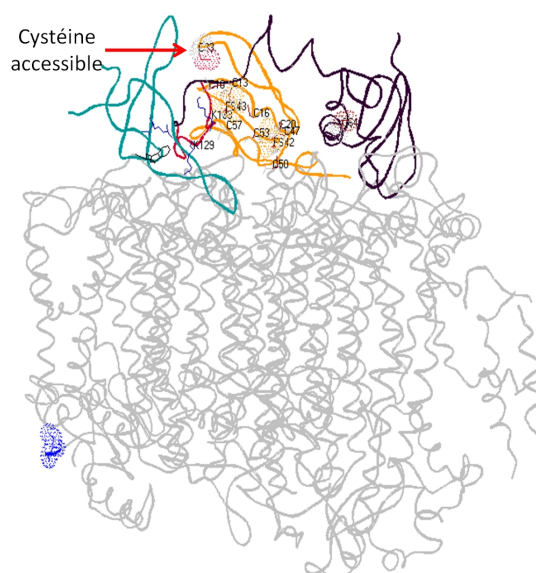
Dans ces méthodes, nous avons utilisé une lumière blanche 1.5 AM mais sans la focalisée. La quantité de photons incidents sur le PSI n'est donc pas suffisante pour pouvoir observer la séparation de charge. De plus, pour avoir une meilleure détection, il serait nécessaire de refaire ces mesures sur un substrat conducteur.

En conclusion, nous n'avons pas pu déterminer l'orientation naturelle de la protéine déposé par affinité chimique. Par la suite, nous avons décidé de forcer son orientation via la fonctionnalisation chimique.

4.4.2 Stratégie d'orientation forcée

Figure 4.31

Structure tridimensionnelle du photosystème I obtenue par cristallographie. Une cystéine c'est-à-dire un acide aminé présentant une fonction thiol qui semble accessible à la fonctionnalisation chimique

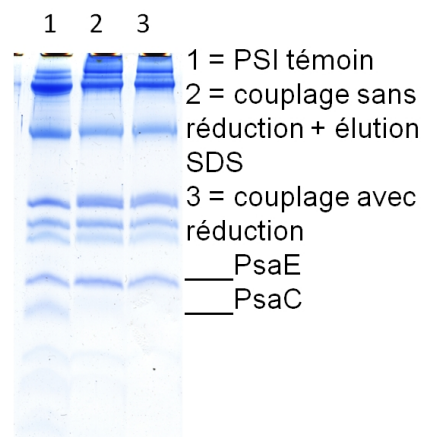


En regardant la structure tridimensionnelle déterminée par cristallographie, nous remarquons une fonction thiol qui semble accessible à la fonctionnalisation chimique. Pour vérifier cette hypothèse, en collaboration avec Bernard Lagoutte du SBE (CEA/IBiTech), nous avons immobiliser la protéine via un lien maléimide sur un colonne. Nous avons ensuite dénaturée la protéine sur la colonne, récupéré et analysé les espèces éluées par gel d'électrophorèse. Cette expérience a été réalisée pour le PSI sans lien maléimide (1), le PSI avec le lien maléimide (2) et le PSI préalablement réduit avec le lien maléimide (3). Tous les protocoles expérimentaux sont détaillés dans le chapitre 5.

Nous voyons sur la figure 4.32 que c'est la sous-unité PsA C qui est immobilisée par la fonction maléimide. Cette sous-unité est particulièrement intéressante du fait qu'elle se situe près du dernier accepteur de la séparation de charge. Dans l'optique de récupérer l'électron photo-induit, l'immobilisation du PSI par cette cystéine sur les nanotubes de carbone est donc une excellente solution. Par ailleurs, nous voyons que la pré-réduction du PSI ne modifie en rien la quantité de PsA C immobilisé. Il semble que la cystéine ne

Figure 4.32

Détermination de la sous-unité immobilisée par la fonction maléimide. La protéine est dénaturée et les sous-unités non immobilisées sont éluées sur la colonne et analysées à l'aide d'un gel d'électrophorèse.



forme pas de ponts disulfures.

La fonctionnalisation chimique de la fonction cystéine permet donc de forcer l'orientation du photosystème I. Nous avons par la suite réaliser les premiers essais d'orientation du PSI sur une surface d'oxyde de silicium.

4.4.3 Premiers essais d'immobilisation

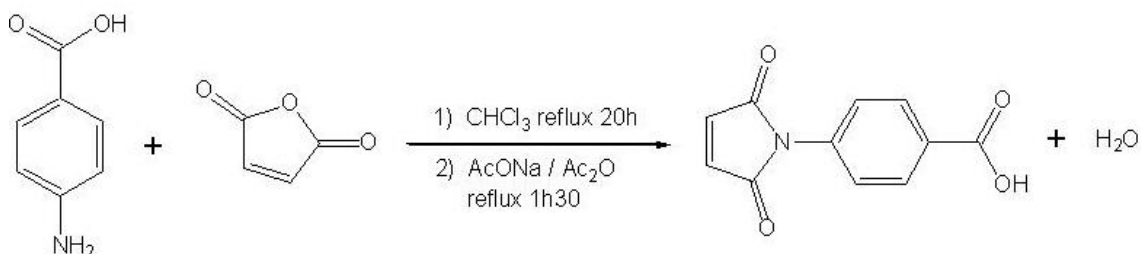


Figure 4.33

Synthèse de la molécule bifonctionnelle 1.

Nous venons de voir qu'il est possible d'immobiliser et d'orienter le PSI par fonctionnalisation chimique avec une fonction maléimide. Dans le premier essai que nous avons réalisé, une molécule bifonctionnelle **1** présentant une extrémité maléimide et une extrémité acide carboxylique pour un couplage sur la fonction amine d'un oxyde de silicium aminé a été synthétisée (Fig 4.33). Pour cela, l'acide 4-aminobenzoïque réagit avec l'anhydride maléique dans une réaction en deux étapes. Le protocole expérimental et les analyses

faites sont détaillés dans le chapitre 5.

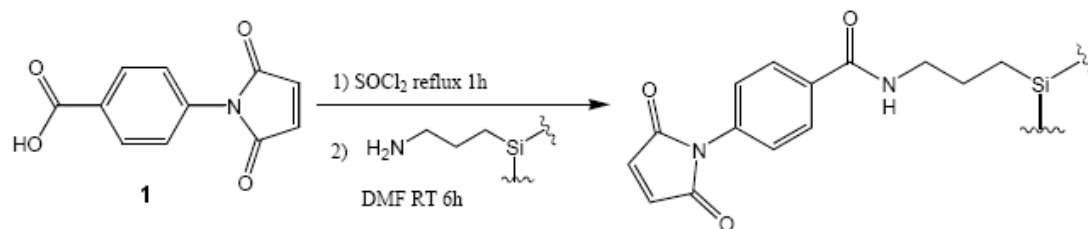


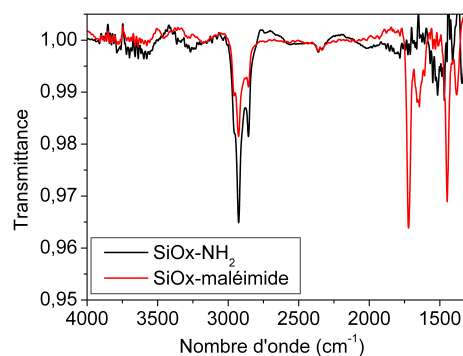
Figure 4.34

Fonctionnalisation d'un oxyde de silicium aminé par la molécule bifonctionnelle 1.

Un oxyde de silicium aminé a ensuite été fonctionnalisé par la molécule **1** en deux étapes (Fig 4.34). Cette fonctionnalisation a été confirmée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). En effet, le spectre (Fig 4.35) de la surface maléimide montre l'apparition d'une bande à 1720 cm^{-1} caractéristique de la liaison C=O du maléimide.

Figure 4.35

Spectres infrarouges à transformée de Fourier d'une surface d'oxyde de silicium aminé avant et après fonctionnalisation par la molécule 1.



Nous avons ensuite vérifié que la fonction maléimide réagit bien avec une fonction thiol. Pour cela, nous avons fait réagir notre surface fonctionnalisée maléimide avec le dodécylthiol dans l'octane. Les angles de contact de la surface avec une goutte d'eau mQ avant et après interaction avec le thiol ont été déterminés.

SiOx-NH ₂	SiOx-Maléimide	SiOx-Maléimide/C ₁₂ H ₂₅ SH
58°	60°	80°

TABLE 4.1

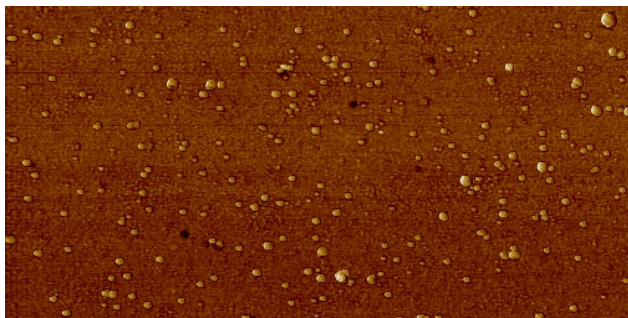
Illustration de la réaction entre le thiol et la fonction maléimide en surface.

Le tableau 4.1 montre que le thiol a bien réagi avec la fonction maléimide en surface.

En effet, après interaction avec le thiol, l'angle de contact est augmenté ce qui nous indique que la surface est plus hydrophobe. Ce phénomène est dû à la longue chaîne alkyle du thiol utilisé.

Figure 4.36

Image AFM d'un dépôt de PSI sur un oxyde de silicium fonctionnalisé par une fonction maléimide. La surface est mis en contact avec une solution aqueuse de PSI à 20 $\mu\text{g/L}$ dans son tampon (β -DM à 0.06 % en masse et d'HEPES à 20 mM) pendant une nuit sous agitation.



La figure 4.36 montre que le PSI réagit bien avec le maléimide et qu'il ne se dépose pas par affinité chimique. En effet, la surface est longuement rincée avec une solution aqueuse de β -DM à 0.06 % en masse pour retirer les PSI absorbés. De plus, nous voyons que le dépôt est beaucoup moins dense que celui par affinité chimique pour des temps de contact beaucoup plus long. Il semble donc que la réaction de la cystéine avec la fonction maléimide soit très lente. En effet, le dépôt reste très peu dense malgré des temps de contact de plusieurs jours. Nous pensons que l'espaceur entre le point d'accroche sur la surface et la fonction maléimide est trop court et donc peu flexible. Néanmoins, il semble que l'immobilisation de la protéine par sa fonction cystéine est une solution viable. Il reste cependant à améliorer la densité de PSI déposés.

En conclusion, nous avons réalisé les premiers essais d'immobilisation orientée du photosystème I. La fonction cystéine semble être une solution viable pour forcer l'orientation de la protéine. De plus, cette cystéine se situant sur la sous-unité PsA C c'est-à-dire près du dernier accepteur de la séparation de charge pourrait permettre dans un futur proche de récupérer l'électron via les nanotubes de carbone pour des applications en photovoltaïque. Par ailleurs, nous avons vérifié la viabilité de l'utilisation d'une fonction maléimide pour immobiliser le PSI sur une surface. Il reste néanmoins à optimiser la flexibilité de l'accroche pour ainsi augmenter la densité de PSI déposés.

4.5 Conclusions

C'est le coeur de mon sujet de thèse qui s'est avéré difficile à mettre en place comme attendu. Mais les résultats obtenus sont prometteurs. Ce sujet a été difficile pour trois raisons : la fabrication de CNTFETs, la réalisation de bio-hybrides protéines encore actives/nanotubes de carbone et enfin la mesure optoélectronique d'un tel dispositif. A cause de ces trois difficultés, il a été nécessaire de faire des compromis pour parvenir à la réalisation d'un dispositif mesurable dans le temps imparti. Par exemple, nous sommes passé

d'un système simple à interpréter (PSI déposé par affinité chimique) qui ne donne pas de résultats tangibles à un système complexe (film de PSI) qui donne les meilleurs résultats mais dont l'interprétation est complexe. Le travail présenté est prometteur car il montre l'activité du PSI même dans des conditions loin de l'optimal ce qui laisse une grande marge d'optimisation.

Les perspectives sont le changement de substrat pour éviter les effets parasites du piégeage de charge dans l'oxyde de silicium, l'augmentation de la quantité de dispositifs mesurés pour montrer la reproductibilité. Le dispositif bio-hybride CNTFET/PSI était le premier objectif compte tenu du savoir-faire du laboratoire dans la fabrication et l'étude des CNTFETs. Ce bio-hybride ouvre la voie d'applications dans le domaine de l'énergie, un nouveau domaine d'étude pour le laboratoire. L'étude de ce bio-hybride est un travail précurseur pour l'utilisation de PSI dans des cellules photovoltaïques.

5 PARTIE EXPÉRIMENTALE

5.1 Généralités

5.1.1 Produits chimiques

Les nanotubes de carbone monoparois (SWNT) utilisés dans cette étude ont été achetés auprès de la société Nanoledge. Le Poloxamère F127, le tétrafluoroborate de nitrobenzènediazonium (NO₂-BDT), le tétrafluoroborate bromobenzènediazonium (Br-BDT), le tétrafluoroborate de méthoxybenzènediazonium (MeO-BDT), le tétrafluoroborate de N,N-diéthyl 4-diazoaniline (Et₂N-BDT), l'aniline, le p-toluidine, la 4-isopropylaniline, la méthyl 4-aminobenzoate, l'acide 4-aminobenzoïque, l'anhydride maléique, le chlorure de thionyl et les autres produits chimiques (le naphthol, l'acétonitrile, le diéthyl éther, le tétrafluoroborate de nitrosyl, le TEMPO, le 4-carboxy-TEMPO, l'acide nitrique, l'hydroxyde de sodium, le dihydrure de calcium) ont été achetés auprès de Sigma Aldrich. La Séphacryl S400 a été achetée auprès de GEHealthcare. Les filtres en polytétrafluoroéthylène (PTFE) ont été achetés auprès de la société Sartorius.

Toutes les synthèses de diazoniums ont été réalisées sous atmosphère inerte d'argon dans de la verrerie séchée au décapeur thermique. L'acétonitrile est distillé sur hydrure de calcium.

La suspension des nanotubes de carbone dans les différents solvants utilisés est améliorée à l'aide d'ultrason. Le bac à ultrason utilisé est un Bioblock Scientific 86480 de puissance 80 Watt et de fréquence 40kHz.

5.1.2 Spectroscopie d'absorption

La réaction de SWNTs avec des diazoniums a été suivie par spectroscopie d'absorption visible/proche-infrarouge à l'aide d'un spectromètre Elmer Lambda Perkin 900 équipé d'un thermostat. Le milieu réactionnel est placé dans une cuvette en quartz de 1 cm. Toutes les réactions ont été réalisées à 27 °C. Dans une expérience classique, le diazonium est dissous dans l'eau pure. La solution de diazonium (80 mL, 1-100 mM) est ensuite ajoutée à la solution aqueuse (720 mL) de F127 à 2% en masse et de SWNTs (classiquement à 24 mg/L, c'est-à-dire 2 mM d'atomes C) placée dans la cuvette.

Les spectres de la solution sont enregistrés successivement pendant plus de 2h avec des intervalles allant de 1 min 45 à 4 min. La hauteur des pics d'absorption est déterminée après la soustraction d'une ligne de base correspondant à la réaction totale et selon la méthode décrites dans le chapitre 2.

5.1.3 Autres techniques d'analyse

Les spectres de fluorescence ont été faits sur un CarryEllipse de la société Varian dans une cuve en polystyrène. La vitesse de balayage des longueurs d'onde d'excitation et d'émission est fixé à 600nm/min.

Les spectres infrarouge ont été réalisés sur un spectromètre Magna-IR 860 en pastille de bromure de potassium (KBr) ou par la méthode ATR (Réflexion totale atténuée) sur un spectromètre Perkin Elmer paragon 500. Les surfaces fonctionnalisées obtenues au cours de ces travaux ont été analysées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les bandes d'absorption sont décrites par leur nombre d'onde σ exprimé en cm^{-1} .

Les spectres de résonance de spin électronique sont enregistrés sur un spectromètre Bruker EMX avec une cavité de haute sensibilité refroidie à l'aide d'un cryostat à 200K avec de l'azote liquide. Les échantillons (150 μL) sont analysés dans une cuve en quartz. Pour les cinétiques, les échantillons sont réchauffés à l'aide d'un flux d'azote jusqu'à température ambiante.

Les spectres Raman ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Jobin Yvon T64000 à des longueurs d'onde d'excitation de 514, 568 et 647 nm. Pour ces analyses, les nanotubes fonctionnalisés sont filtrés sur PTFE.

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN ^1H) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AMX 200, à la fréquence de 200 MHz, en utilisant le diméthylsulfoxyde deutérié comme solvant. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport au diméthylsulfoxyde résiduel utilisé comme référence interne dont le signal arbitrairement fixée à 2.50 ppm.

5.2 Préparation des solutions de nanotubes de carbone

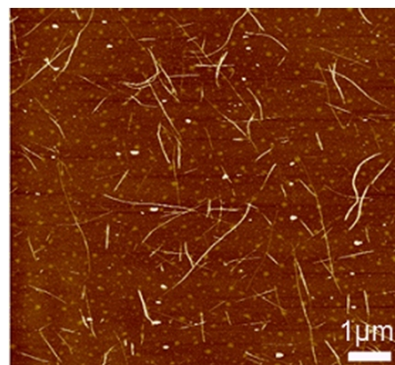
5.2.1 Purification des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone achetés auprès de la société Nanoledge (110 mg) sont, dans un premier temps, suspendus dans 10 mL d'eau mQ par sonication (100% de la puissance, 10 min). On ajoute ensuite 10 mL d'acide nitrite (65%) et l'on remet la solution sous ultrasons pendant 10 min. La solution obtenue est diluée dans 120 mL d'une solution aqueuse d'acide nitrique (HNO_3 /eau 70/30). La solution de nanotubes de carbone est ensuite chauffée à reflux pendant 4 heures. L'acide nitrique permet d'oxyder les particules de catalyseur mais crée également des défauts carboxyliques sur les nanotubes. La solution, après refroidissement, est filtrée sur PTFE (polytétrafluoroéthylène) de pores 0.45 μm et les nanotubes sont lavés avec une solution aqueuse de soude (10 mM). Ce lavage basique permet d'éliminer une grande quantité de particules amorphes présentant elles-aussi des défauts carboxyliques. En effet, le milieu basique permettant de mieux solubiliser ces particules via la formation de carboxylates, elles passent donc à travers le filtre PTFE. Ce lavage est recommencé tant que le filtrat n'est pas transparent.

La figure 5.1 montre une image AFM des NT obtenus après purification et lavage à la soude. Nous voyons qu'il n'y a presque plus de carbone amorphe et surtout nous ne voyons aucune particule de catalyseur aux extrémités des NT.

Figure 5.1

Image AFM de NT après purification déposés sur de l'oxyde de silicium aminée. Pour le dépôt, les NT sont en solution dans la N-méthylpyrrolidone et une goutte de cette solution est déposée sur la surface pendant 10 min avant un rinçage à l'acétone.



5.2.2 Mise en solution

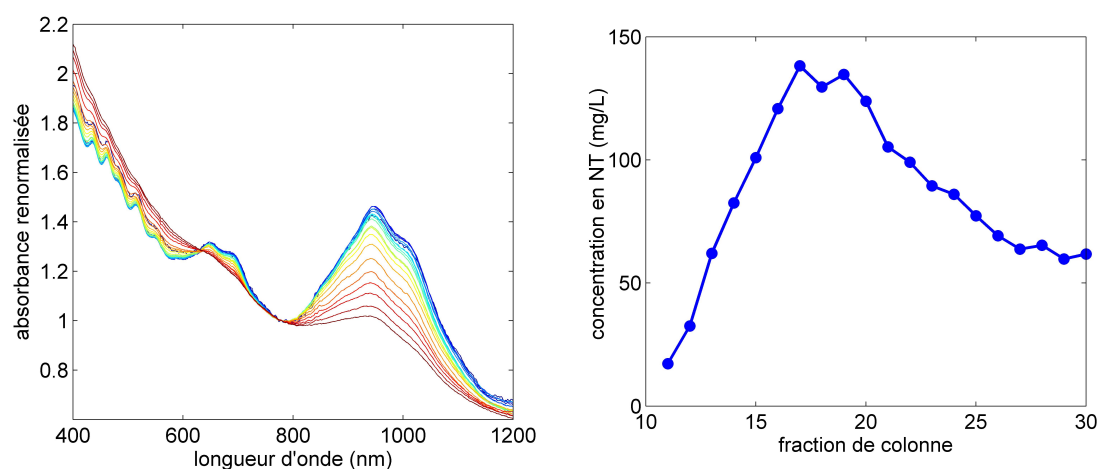
Pour les dépôts par diélectrophorèse, les NT sur le filtre encore humide sont re-suspendus dans la N-méthylpyrrolidone (NMP) par sonication (puissance à 100%, 30min). Pour les études cinétiques et les dépôts par *spincoating*, les NT sont re-suspendus dans une solution aqueuse de F127 à 2% à l'aide de plusieurs cycles chauffage(70 °C)/ultrasons(100 %, 10 min) avant d'être de nouveau purifiés par chromatographie par exclusion de taille. Le chauffage, lors de la mise en solution, permet de changer la concentration micellaire critique du surfactant et permet ainsi de libérer du surfactant libre qui va ensuite s'enrouler autour des nanotubes et séparer les NT en assemblée de cordes à l'aide de la sonication.

5.2.3 Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (SCE) est une méthode de chromatographie en phase liquide permettant de séparer des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Dans notre la macromolécule est un nanotube entouré de surfactant. Nous purifions les NT par SCE pour obtenir des solutions aqueuses de nanotubes de carbone monodispersées et pour éliminer le restant de particules de carbone amorphe.

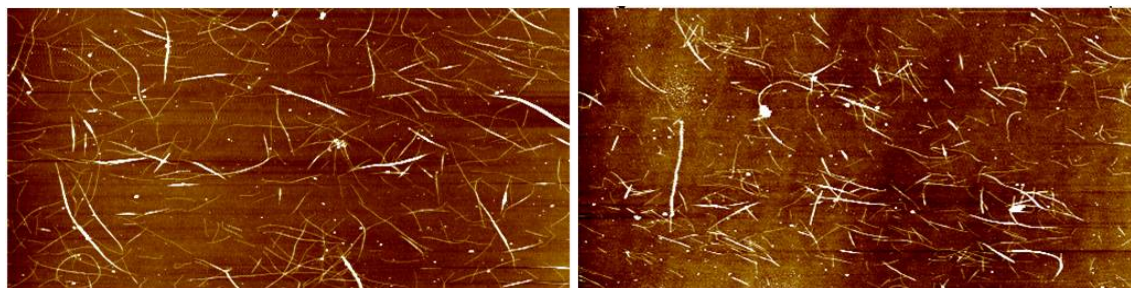
Dans une colonne en verre munie d'une double enveloppe, nous déposons de la Séphacryl S500 qui contient des granules de gel poreux suspendues dans de l'éthanol. Les granules tassées par gravité forment ainsi la phase stationnaire. Cette phase est lavée successivement avec de l'eau mQ et une solution aqueuse de F127 (2% en masse). Les NT suspendus dans une solution aqueuse de F127 (2% en masse) sont déposés sur la phase stationnaire chauffée à 80°C à l'aide de la double enveloppe. Les NT sont alors élués sur la colonne à l'aide d'une solution de F127 (2% en masse) chauffée à 80°C. Nous récupérons alors plusieurs fractions qui sont analysées par spectroscopie d'absorption et déposées sur des surfaces aminées pour imagerie AFM.

La figure 5.2 de gauche montre la grande pureté des fractions obtenues. En effet, nous voyons que les différents pics d'absorption caractéristiques des NT sont très bien résolus. En fin de colonne, nous remarquons une augmentation du fond continu caractéristique de la présence de particules amorphes. Nous avons ensuite déterminé les concentrations de chaque fraction (Fig 5.2 droite). Nous rassemblons alors les fractions de plus hautes concentrations et qui ont les spectres les mieux résolus pour les utiliser dans nos études

**Figure 5.2**

Caractérisations des fractions de la chromatographie d'exclusion stérique par spectroscopie d'absorption. La figure de gauche montre les spectres d'absorption des différentes fractions (du bleu au rouge). Les spectres sont tous renormalisés à 780 nm. La figure de droite montre l'évolution de la concentration en NT (mg/L) en fonction de la fraction. La concentration est calculée à l'aide du coefficient d'absorption spécifique à 940 nm préalablement déterminé pour une concentration connue en NT.

cinétiques et pour les dépôts par *spincoating*.

**Figure 5.3**

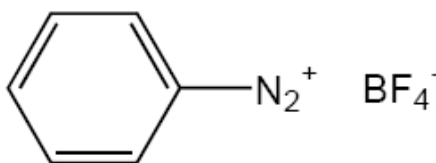
Images AFM de NT purifiés par chromatographie d'exclusion stérique. La figure de gauche montre l'image AFM d'une fraction de début de colonne alors que la figure de droite montre une fraction de fin de colonne. Les dimensions des images sont 10 μm par 5 μm .

La figure 5.3 montre qu'en début de colonne les nanotubes sont monodisperses (couleur orange) alors qu'en fin, ils sont en assemblée de cordes (couleur blanche). Mais le résultat, le plus intéressant, est le tri en longueur des nanotubes par la chromatographie. En effet, nous voyons qu'entre le début et la fin de la colonne, la longueur moyenne des

nanotubes passe de 1.6 μm à 500 nm. D'autres études complémentaires seraient nécessaires pour comprendre l'origine de ce tri en longueur.

5.3 Synthèse des diazoniums

Du tétrafluorure de nitrosyl (1 éq) est ajouté à une solution d'aniline substituée en *para* (1 g ou 1 mL, 1 éq) dans de l'acétonitrile anhydre (25 mL) à -40°C . Le mélange est laissé sous agitation à -40°C pendant 90 min. Le sel de diazonium est ensuite précipité par addition de diéthyl éther (75 mL) et filtré sur PTFE 0.45 μm . Le solide obtenu est recristallisé à température ambiante dans de l'acétonitrile (10 mL) puis précipité de nouveau par ajout de diéthyl éther (50 mL). Le sel de diazonium est récupéré par filtration sur PTFE et analysé par spectroscopie infrarouge.



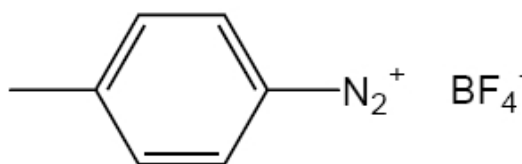
Tétrafluorure de benzenediazonium



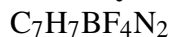
$$M = 191.92 \text{ g/mol}$$

Aspect : Solide blanc devient rose

Produit instable donc pas d'analyses



Tétrafluorure de 4-méthylbenzenediazonium



$$M = 205.95 \text{ g/mol}$$

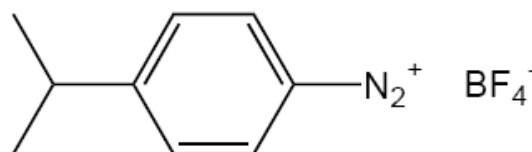
Aspect : Solide blanc

Rdt : 60%

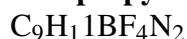
IR (KBr) : $\nu = 2269$ ($\text{N}^+=\text{N}$), 1581, 1457, 1390, 1311, 817 cm^{-1}

5.4 Electrochimie

Les courbes de voltamétrie cyclique sont réalisées dans l'eau en présence de chlorure de potassium (KCl) à 1M. Les solutions de diazoniums (à 10mM) sont dégazées par



Tétrafluorure de 4-isopropylbenzenediazonium

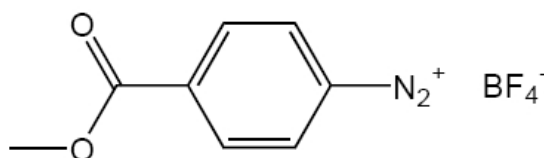


$$M = 234.00 \text{ g/mol}$$

Aspect : Solide blanc

Rdt : 62%

IR (KBr) : $\nu = 3108, 2971, 2265 (\text{N}^+=\text{N}), 1579, 1457, 1322, 848 \text{ cm}^{-1}$



Tétrafluorure de 4-diazobenzoate de méthyle



$$M = 249.96 \text{ g/mol}$$

Aspect : Solide blanc

Rdt : 65%

IR (KBr) : $\nu = 3126, 2300 (\text{N}^+=\text{N}), 1726 (\text{C}=\text{O} \text{ ester}), 1589, 1440, 1415, 1313, 869 \text{ cm}^{-1}$

bullage d'argon. Les expériences sont réalisées dans une cellule à un seul compartiment équipée d'une électrode de travail en carbone vitreux et une électrode de platine comme contre-électrode. Une électrode de calomel à KCl saturé est utilisée comme électrode de référence. Les expériences électrochimiques sont faites avec un Voltalab PGZ301 de Radiometer Analytical.

5.5 Etapes de nanofabrication des dispositifs pour la diélectrophorèse

5.5.1 Les électrodes

La fabrication se fait à partir d'un substrat de qualité microélectronique livré au laboratoire. C'est un cristal de silicium de type N, c'est-à-dire que les porteurs de charge majoritaires sont les électrons, épais de 280 à 380 μm et dopé avec du phosphore à 10^{19} dopants/ cm^3 . Il est poli mécaniquement puis oxydé thermiquement en surface pour donner une couche d'oxyde de 150 μm . La surface de silice est ensuite nettoyée par gravure ionique réactive à l'oxygène (250 μbar / 130 V / 3 min) pour éliminer les contaminants

organiques.

Une résine photosensible appelée polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est ensuite déposée uniformément sur toute la surface par *spincoating* à l'aide d'une rotation à 4000 tr/min pendant 60 secondes. L'échantillon est alors chauffé à 175°C pendant 5 minutes pour évaporer le solvant de la résine, en effet, le PMMA qui est un polymère est dilué à 4% dans l'anisole.

Les électrodes de source et drain sont ensuite dessinées sur la résine par lithographie électronique. En effet, sous l'action d'un faisceau d'électrons, il va avoir scission des liaisons carbone-carbone du polymère. Ceci va alors provoquer une différence de solubilité entre les zones exposées constituées de petits fragments de polymère et les zones non irradiées. La révélation des motifs se fait à l'aide d'une solution de 4-méthyl-2-pentanone et d'isopropanol en proportion 1 pour 3.

Ensuite nous procédons à l'évaporation d'une couche de chrome (5 nm) qui sert de couche d'accroche pour la couche suivante d'or (50 nm). La résine non irradiée est alors éliminée par dissolution dans l'acétone chaud (60°C) avec l'aide si nécessaire d'une légère sonication pour ainsi obtenir les électrodes de source et drain.

5.5.2 Silanisation

Dans notre cas, l'échantillon obtenu après la fabrication des électrodes est nettoyé par gravure ionique réactive à l'oxygène (250 μ bar / 130 V / 3 min) pour éliminer les contaminants organiques tels que les traces de résine mais aussi pour activer les silanols (Si-OH) en surface. La modification chimique de la surface de silice s'effectue par des réactions successives en phase gazeuse pour mieux contrôler la quantité de réactifs déposés en surface et ainsi obtenir une monocouche moléculaire d'amine. Les réactions sont réalisées à température ambiante et sous vide (de 2 à $4 \cdot 10^{-2}$ mbar) à l'aide d'une pompe cryogénique refroidie à l'azote liquide. Les différents réactifs sont introduits successivement dans un ordre bien précis. Lors de l'introduction de ces réactifs, le pompage de la chambre principale est arrêté.

La réaction se déroule en trois étapes (Fig 5.4). Tout d'abord, les silanols en surface sont activés par injection d'éthylènediamine (EDA) à sa pression de vapeur saturante. L'excès d'EDA est ensuite éliminé par pompage sous vide jusqu'à la pression de départ pour qu'il ne reste que la monocouche de molécules d'EDA fixées par les liaisons hydrogènes formées avec les silanols. Le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTS) est alors injecté à sa pression de vapeur saturante. Les silanols activés vont donc réagir avec le silane par substitution nucléophile pour former une liaison covalente Si-O-Si. L'excès d'APTS n'ayant pas réagi est ensuite éliminé par pompage sous vide jusqu'à la pression de départ. Enfin, le réacteur est ouvert à l'air et l'échantillon est placé dans une étuve à 120°C pendant 25 minutes pour faire polymériser les éthoxysilane en surface. Nous avons ainsi obtenu d'une surface aminée collante pour les nanotubes de carbone.

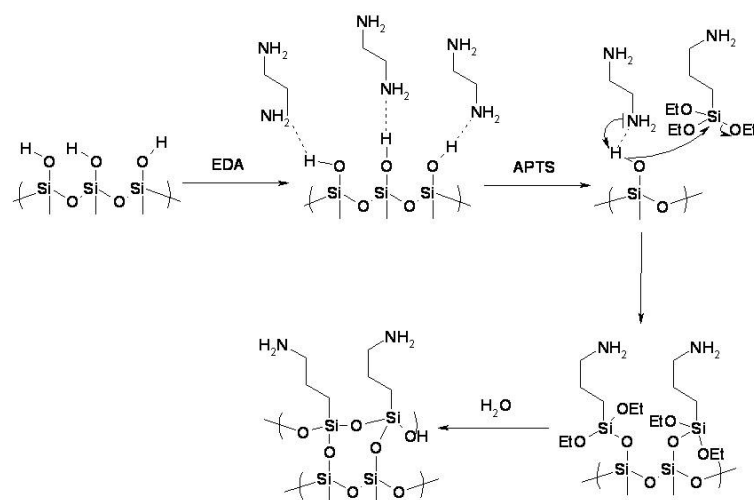


Figure 5.4

Illustration des différentes étapes de la silanisation d'un oxyde de silicium.

5.6 Nanofabrication des dispositifs pour les dépôts par *spincoating*

5.6.1 Les électrodes

La fabrication se fait à partir d'un substrat de qualité microélectronique livré au laboratoire. C'est un cristal de silicium de type N, c'est-à-dire que les porteurs de charge majoritaires sont les électrons, épais de 280 à 380 μm et dopé avec du phosphore à 10^{19} dopants/ cm^3 . Il est poli mécaniquement puis oxydé thermiquement en surface pour donner une couche d'oxyde de 150 μm . La surface de silice est ensuite nettoyée par gravure ionique réactive à l'oxygène (250 μbar / 130 V / 3 min) pour éliminer les contaminants organiques.

Une résine photosensible SU1805 est ensuite déposée uniformément sur toute la surface par *spincoating* avec une rampe de vitesse de rotation : 500 tr/min pendant 10 s, 4000 tr/min pendant 60 s et enfin 6000 tr/min pendant 1 s. L'échantillon est alors chauffé à 115 °C pendant 1 minute.

Les électrodes de source et drain sont ensuite dessinées sur la résine par lithographie optique. La résine est exposée aux ultra-violets pendant 10 s. La révélation des motifs se fait à l'aide de MF319 pendant 45 s.

Ensuite nous procédons à l'évaporation d'une couche de chrome (5 nm) qui sert de couche d'accroche pour la couche suivante d'or (50 nm). La résine non irradiée est alors éliminée par dissolution dans l'acétone chaud (60 °C) avec l'aide si nécessaire d'une légère sonication pour ainsi obtenir les électrodes de source et drain.

Le dispositif comprend 4 lignes de 7 paires d'électrodes source et drain. Les plots servant à la connexion avec les appareils de mesures électriques via des micromanipulateurs

sont des carrés de 20 μm de côté. L'écartement entre le drain et la source est soit de 4 μm soit de 2 μm et la largeur des électrodes est de 2 μm .

5.6.2 Elimination des court-circuits

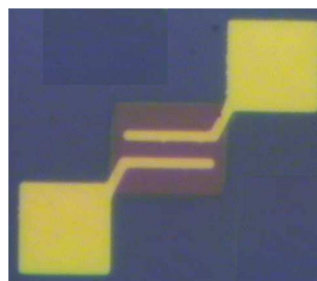
Le dépôt des NT par *spincoating* couvrant toute la surface du dispositif, il est nécessaire de détruire les NT en dehors des électrodes pour éviter les court-circuits. Pour cela, la résine PMMA A4 est déposée par *spincoating* à l'aide d'une rotation à 4000 tr/min pendant 60 s. La résine est ensuite recuite à 175°C pendant 5 min. Une autre résine appelée FOx 12 est déposée la résine précédente par *spincoating* à l'aide d'une rotation de 2000 tr/min pendant 45 s. La résine est ensuite recuite à 175°C pendant 45 min.

La FOx 12 est une résine positive c'est-à-dire les parties qui sont irradiées par le faisceau d'électrons de la lithographie électronique sont les parties qui restent après révélation. Par lithographie électronique, nous dessinons soit des formes carrées (Fig 5.5) soit des bandes de résine pour protéger les NT. La révélation des motifs se fait par un bain de MF319 pendant 2 min. Ce révélateur ne dissout que la FOx non irradiée. Il reste donc sur notre dispositif notre couche de PMMA et les motifs de FOx 12.

Nous effectuons ensuite une gravure ionique réactive avec de l'oxygène (250 μbar /130 V/ 2min). Le plasma d'oxygène permet de détruire la couche de PMMA puis les NT non protégés par la FOx. Les motifs protecteurs sont ensuite retiré par dissolution de la résine PMMA située en dessous.

Figure 5.5

Image de microscopie optique d'un motif carré de FOx 12 permettant de protéger les NT placés entre les électrodes source et drain.



5.7 Purification du photosystème I couronne

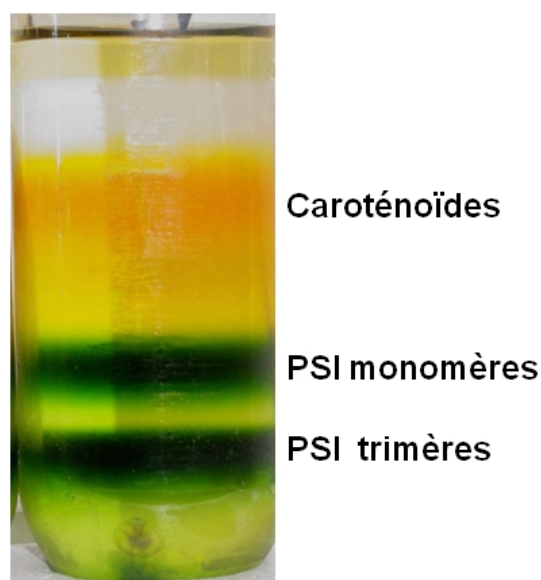
Toutes les étapes détaillées ci-dessous ont été réalisées avec Bernard Lagoutte du Service de Bioénergétique (CEA/IBiTech). La souche de cyanobactéries utilisées pour l'obtention du photosystème I (PSI) est un organisme mésophile *Synechocystis* 6803. Cette cyanobactérie pousse sur milieu minéral BG11 [1] riche en azote (environ 20mM NaNO_3), sous atmosphère enrichie en CO_2 et à une température optimale de croissance de 34 °C. Les cellules sont collectées par centrifugation à faible vitesse (2000g) lorsque la culture atteint une DO de 1,5 à 2,0 à 730 nm.

Il semble que, dans les conditions de culture du PSI, nous soyons en carence ferrique puisque nous obtenons le PSI couronne. Le PSI dans sa forme trimérique est ensuite purifié. Les cellules sont d'abord cassées par chocs successifs de pression (3 à 4 cycles) à

l'aide d'une presse de French (10 000 psi). Les fragments de membranes photosynthétiques internes sont ensuite récupérés par ultracentrifugation à 200 000g. Trois cycles de lavage/centrifugation sont effectués en tampon de faible force ionique (tricine 20 mM pH 8,0, EDTA 1mM) afin de débarrasser les membranes de toutes protéines solubles. Les complexes membranaires sont solubilisés par une incubation de 45 min en présence d'un détergent non ionique, le β -dodecylmaltoside, sur la base d'un rapport pondéral détergent/chlorophylle de 10. Les complexes solubilisés ainsi obtenus subissent ensuite une première étape de fractionnement en gradient de saccharose (Fig 5.6), ce qui permet de séparer PSI monomérique et PSI trimérique, ce dernier présentant déjà un bon degré de pureté à ce stade. Ces deux fractions PSI sont ensuite soumises à une dernière purification en chromatographie échangeuse d'ions.

Figure 5.6

Photographie de la purification du PSI couronne par gradient de saccharose.



5.8 Immobilisation du PSI par la fonction cystéine

5.8.1 Test d'immobilisation

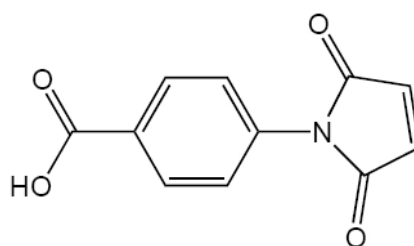
Ce travail a été réalisé au Service de Bioénergétique (CEA/IBiTech) par Bernard Lagoutte. Le but de ce travail est de vérifier quelle sous-unité s'accroche sur la fonction maléimide. Pour cela, les terminaisons amines d'une phase solide EAH sépharose sont fonctionnalisées par un acide présentant une fonction maléimide, le maléoyl β -Alanine (10 éq) en présence de 1-éthyl-3-[3-diméthylaminopropyl]carbodiimide (EDC, 20 éq) dans un tampon à pH = 5.8 constitué de MES à 0.1 M et de NaCl à 0.5 M. Le mélange est agité pendant une nuit à 4°C.

Le lendemain, les terminaisons NH_2 sont saturées par incubation avec de l'acide acétique pendant 6 heures à température ambiante. Le PSI dans un tampon (BIS TRIS 50

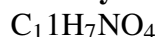
mM pH = 6.8, EDTA 1 mM, β -DM 0.03 %) est incubé avec la colonne sépharose fonctionnalisée pendant une nuit à 4°C. Dans une autre expérience, les éventuels ponts disulfures du PSI sont préalablement réduits.

La colonne incubé avec le PSI est ensuite lavée avec une solution aqueuse de dodécylsulfonate de sodium (1 % en masse) ce qui permet de dissocier les sous-unités du PSI et de les faire éluer sur la colonne. L'espèce présente dans la fraction éluée sont alors analysées par un gel d'électrophorèse.

5.8.2 Synthèse du lien maléimide



Acide 4-maléoylbenzoïque



$$M = 217.18 \text{ g/mol}$$

De l'anhydride maléique (5.47 g, 1.5 éq) est ajouté à une solution d'acide 4-aminobenzoïque (5 g, 1 éq) dans du chloroforme (300 mL). La solution est chauffée au reflux pendant 20 heures. Le mélange est ensuite refroidie, il y a alors la précipitation d'un solide jaune qui est récupéré par filtration. Ce solide est ensuite dissous dans de l'anhydride acétique (100 mL) en présence d'acétate de sodium (1.18 g, 0.4 éq). Le mélange est chauffé à reflux pendant 1 heure et 30 min. De l'eau glacée est ensuite ajoutée au milieu réactionnel. Cette solution est agitée pendant 1 heure puis refroidie. On voit alors la précipitation d'un solide blanc qui est récupéré par filtration. Le solide est séché à l'étuve et donne l'acide 4-maleoylbenzoïque (5.4 g, 70%).

Analyses : RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) : δ_H 8.05 (2H, d, J = 6 Hz), 7.50 (2H, d, J = 5 Hz), 7.22 (2H, m). RMN ^{13}C (50.32 MHz, DMSO- d_6) : δ_C 169.25 166.40 135.20 134.56 129.59 129.27 125.85. IR (KBr) : ν = 3135, 1710, 1601, 1511, 1371, 1222, 1143 et 823 cm^{-1} .

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. M. Berthou, H. Happy, G. Dambrine, V. Derycke, M. Goffman, and J. P. Bourgoin, "An 8-ghz f(t) carbon nanotube field-effect transistors for gigahertz range applications," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 27, pp. 681–683, 2006.
- [2] N. Chimot, V. Derycke, M. F. Goffman, J. P. Bourgoin, H. Happy, and G. Dambrine, "Gigahertz frequency flexible carbon nanotube transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, p. 153111, 2007.
- [3] C. Klinke, J. B. Hannon, A. Afzali, and P. Avouris, "Field-effect transistors assembled from functionalized carbon nanotubes," *Nano Letters*, vol. 6, no. 5, pp. 906–910, 2006.
- [4] J. Cabana and R. Martel, "Probing the reversibility of sidewall functionalization using carbon nanotube transistors," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, pp. 2244–2245, 2007.
- [5] C. A. Dyke, M. P. Stewart, F. Maya, and J. M. Tour, "Diazonium-based functionalization of carbon nanotubes : Xps and gc-ms analysis and mechanistic implications," *Synlett*, no. 1, pp. 155–160, 2004.
- [6] M. L. Usrey, E. S. Lippmann, and M. S. Strano, "Evidence for a two-step mechanism in electronically selective single-walled carbon nanotube reactions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 46, pp. 16129–16135, 2005.
- [7] J. Borghetti, V. Derycke, S. Lenfant, P. Chenevier, A. Filoramo, M. Goffman, D. Vuillaume, and J. Bourgoin, "Optoelectronic switch and memory devices based on polymer functionalized carbon nanotube transistors," *Adv. Mater.*, vol. 18, p. 2535, 2006.
- [8] S. Campidelli, B. Ballesteros, A. Filoramo, D. Diaz Diaz, G. de la Torre, T. Torres, G. M. A. Rahman, C. Ehli, D. Kiessling, F. Werner, V. Sgobba, D. Guldi, C. Cioffi, M. Prato, and J. P. Bourgoin *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, p. 11503, 2008.
- [9] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter," *Nature Materials*, vol. 363, pp. 603–605, 1993.
- [10] D. Bethune, C. Kiang, M. De vries, G. Gorman, J. Savoy, and R. Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls," *Nature Materials*, vol. 363, pp. 605–607, 1993.
- [11] R. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Lee, S. Kim, A. Rinzler, G. Colbert, D. and Scuseria, D. Tomanek, J. Fisher, and R. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes," *Science*, vol. 273, pp. 483–487, 1996.
- [12] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, "Electronic structure of graphene tubules based on c60," *Physical Review B*, vol. 46, p. 1804, 1992.

- [13] M. Nardelli, B. Yacobson, and J. Bernholc, "Mechanism of strain release in carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 57, p. 4277, 1998.
- [14] W. Krastchmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. Huffman, "Solid c-60 - a new form of carbon," *Nature*, vol. 347, p. 354, 1990.
- [15] T. Guo, P. Nikolaev, A. Rinzler, D. Tomanek, D. Colbert, and R. Smalley, "Self-assembly of tubular fullerenes," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, p. 10694, 1995.
- [16] N. Rodriguez, "A review of catalytically grown carbon nanofibers," *Journal of Material Research*, vol. 8, p. 3233, 1993.
- [17] C. Kocabas, S. H. Hur, A. Gaur, M. A. Meitl, M. Shim, and J. A. Rogers, "Guided growth of large-scale, horizontally aligned arrays of single-walled carbon nanotubes and their use in thin-film transistors," *Small*, vol. 1, pp. 1110–1116, 2005.
- [18] P. Ajayan, "Nanotubes from carbon," *Chemical Reviews*, vol. 99, pp. 1787–1799, 1999.
- [19] J. L. Bahr, E. Mickelson, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, and J. M. Tour, "Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents?," *ChemComm*, pp. 193–194, 2001.
- [20] J. Liu, A. Rinzler, H. Dai, J. Hafner, R. Bradley, P. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. Shon, T. Lee, D. Colbert, and R. Smalley, "Fullerenes pipes," *Science*, vol. 280, pp. 1253–1256, 1998.
- [21] M. Hamon, H. Hu, P. Bhowmik, S. Niyogi, B. Zhao, M. Itkis, and R. Haddon, "End-group and defect analysis of soluble single-wall carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 347, pp. 8–12, 2001.
- [22] A. Hirsch, "Functionalization of single-walled carbon nanotubes," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, pp. 1853–1859, 2002.
- [23] J. Chen, M. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. Rao, P. Eklund, and R. Haddon, "Solution properties of single-walled carbon nanotubes," *Science*, vol. 282, pp. 95–98, 1998.
- [24] M. Hamon, H. Hui, P. Bhowmik, H. Itkis, and R. Haddon, "Ester-functionalized soluble single-walled carbon nanotubes," *Appl. Phys. A : Mater. Sci. Process.*, vol. 74, pp. 333–338, 2002.
- [25] A. Benedetto, P. Viel, S. Noel, N. Izard, P. Chenevier, and S. Palacin, "Carbon nanotubes/fluorinated polymers nanocomposite thin films for electrical contacts lubrication," *Surface Science*, vol. 601, p. 3687, 2007.
- [26] G. Robert, *Les nanotubes de carbone comme electrodes pour l'electronique moleculaire : connexion et etudes de couches auto-assemblees et de molecules uniques*. PhD thesis, Univ. Paris XI Orsay, 2008.
- [27] B. Azamian, K. Coleman, J. Davis, N. Hanson, and M. Green, "Directly observed covalent coupling of quantum dots to single-wall carbon nanotubes," *Chem. Comm.*, pp. 366–367, 2002.
- [28] S. Banerjee and S. Wong, "Synthesis and characterization of carbon nanotube-nanocrystal heterostructures," *Nano Letters*, vol. 2, pp. 195–200, 2002.

- [29] G. Girishkumar, K. Vinodgopal, and P. V. Kamat, "Carbon nanostructures in portable fuel cells : Single-walled carbon nanotube electrodes for methanol oxidation and oxygen reduction," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 19960–19966, 2004.
- [30] N. Kam, T. Jessop, P. Wender, and H. Dai, "Nanotube molecular transporters : Internalization of carbon nanotube-protein conjugates into mammalian cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, p. 6850, 2004.
- [31] K. A. Williams, P. T. M. Veenhuizen, B. G. de la Torre, R. Eritja, and C. Dekker, "Carbon nanotube with dna recognition," *Nature*, vol. 420, p. 761, 2002.
- [32] K. Balasubramanian, E. Lee, R. Weitz, M. Burghard, and K. Kern, "Carbon nanotube transistors - chemical functionalization and device characterization," *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 205, pp. 633–646, 2008.
- [33] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, and S. Wong, "Covalent surface chemistry of single-wall carbon nanotubes," *Adv. Mater.*, vol. 17, pp. 17–29, 2005.
- [34] E. Mickelson, C. Huffman, A. Rinzler, R. Smalley, R. Hauge, and J. Margrave, "Fluorination of single-wall carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 296, pp. 188–194, 1998.
- [35] K. Kelly, I. Chiang, E. Mickelson, R. Hauge, J. Margrave, X. Wang, G. Scuseria, C. Radloff, and N. Halas, "Insight into the mechanism of sidewall functionalization of single-wall nanotubes : an stm study," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 313, p. 445, 1999.
- [36] C. Bauschlicher, "Hydrogen and fluorine binding to the sidewalls of a (10,0) carbon nanotube," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 322, pp. 237–241, 2000.
- [37] P. Boul, J. Liu, E. Mickelson, C. Huffman, L. Ericson, I. Chiang, K. Smith, D. Colbert, R. Hauge, J. Margrave, and R. Smalley, "Reversible sidewall functionalization of buckytubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 310, pp. 367–372, 1999.
- [38] Y. Ying, R. K. Saini, F. Liang, A. K. Sadana, and W. E. Billups, "Functionalization of carbon nanotubes by free radicals," *Organic Letters*, vol. 5, pp. 1471–1473, 2003.
- [39] M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, F. Weiss, and F. Jelen, "Sidewall functionalization of carbon nanotubes," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 40, pp. 4002–4005, 2001.
- [40] J. L. Delgado, P. De la Cruz, F. Langa, A. Urbina, J. Casado, and J. T. Lopez Navarrete, "Microvawe-assisted sidewall functionalization of single-wall carbon nanotubes by diels-alder cycloaddition," *Chemical Communications*, vol. 15, pp. 1734–1735, 2004.
- [41] K. Coleman, S. Bailey, S. Fogden, and M. Green, "Functionalization of single-walled carbon nanotubes via the bingel reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, p. 8722, 2003.
- [42] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. Guldi, M. Holzinger, and A. Hirsch, "Organic functionalization of carbon nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, p. 760, 2002.
- [43] D. Guldi, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, N. Tagmatarchis, D. Tasis, E. Vasquez, and M. Prato, "Single-wall carbon nanotube-ferrocene nanohybrids : Observing intramolecular electron transfer in functionalized swnts," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 42, p. 4206, 2003.

- [44] A. Bianco and M. Prato, "Can carbon nanotubes be considered useful tools for biological applications ?," *Adv. Mater.*, vol. 15, pp. 1765–1768, 2003.
- [45] A. Bianco, K. Kostarelos, and M. Prato, "Applications of carbon nanotubes in drug delivery," *Current Opinion in Chemical Biology*, vol. 9, pp. 674–679, 2005.
- [46] A. Lopez Bezanilla, F. Triozon, S. Latil, X. Blase, and S. Roche, "Effect of the chemical functionalization on charge transport in carbon nanotubes at the mesoscopic scale," *Nano Letters*, vol. 9, pp. 940–944, 2009.
- [47] S. Campidelli, M. Meneghetti, and M. Prato, "Separation of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes via covalent functionalization," *Small*, vol. 3, pp. 1672–1676, 2003.
- [48] M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. W. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour, and R. E. Smalley, "Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization," *Science*, vol. 301, no. 5639, pp. 1519–1522, 2003.
- [49] M. Strano, "Probing chiral selective reactions using a revised kataura plot for the interpretation of single-wall carbon nanotube spectroscopy.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 16148–16153, 2003.
- [50] W. Kim, M. Usrey, and M. Strano, "Selective functionalization and free solution electrophoresis of single-wall carbon nanotubes : Separate enrichment of metallic and semiconducting swnt," *Chem. Mater.*, vol. 19, pp. 1571–1576, 2007.
- [51] S. e. a. Toyoda, "Separation of semiconducting single-wall carbon nanotubes by using a long-alkyl-chain benzenediazonium compound," *Chem. - Asian J.*, vol. 2, pp. 145–149, 2007.
- [52] K. Kamaras, M. Itkis, H. Hu, B. Zhao, and R. Haddon, "Covalent bond formation to a carbon nanotube metal," *Science*, vol. 301, p. 1501, 2003.
- [53] K. Balasubramanian, R. Sordan, M. Burghard, and K. Kern, "A selective electrochemical approach to carbon nanotube field-effect transistors," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 827–830, 2004.
- [54] K. T. Nguyen and M. Shim, "Role of covalent defects on phonon softening in metallic carbon nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 7103–7106, 2009.
- [55] X. e. a. Peng, "Optically active single-walled carbon nanotubes," *Nature Nanotechnology*, vol. 2, pp. 361–365, 2007.
- [56] X. Peng, N. Komatsu, T. Kimura, and A. Osuka, "Improved optical enrichment of swnts through extraction with chiral nanotweezers of 2,6-pyridylene-bridged diporphyrins," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, pp. 15947–15953, 2007.
- [57] A. Nish, J. Hwang, J. Doig, and R. Nicholas, "Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers," *Nature Nanotechnology*, vol. 2, pp. 640–646, 2007.
- [58] M. Zheng, M. S. Jagota, A. Strano, A. P. Santos, P. Barone, S. G. Chou, B. A. Diner, M. S. Dresselhaus, R. S. Mclean, G. B. Onoa, G. G. Samsonidze, E. D. Semke, M. Usrey, and D. J. Walls, "Structure-based carbon nanotube sorting by sequence-dependant dna assembly," *Science*, vol. 302, pp. 1545–1548, 2003.

- [59] C. Fantini, A. Jorio, A. Santos, V. Peressinotto, and M. Pimenta, "Characterization of dna-wrapped carbon nanotubes by resonance raman and optical absorption spectroscopies," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 439, pp. 138–142, 2007.
- [60] Y. e. a. Miyata, "Chirality-dependent combustion of single-walled carbon nanotubes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 9671–9677, 2007.
- [61] C. Yang, K. H. An, J. S. Park, K. A. Park, S. C. Lim, Y. S. Lee, C. Y. Park, and Y. H. Lee, "Preferential etching of metallic single-walled carbon nanotubes with small diameter by fluorine gas," *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 075419, 2006.
- [62] G. e. a. Zhang, "Selective etching of metallic carbon nanotubes by gas-phase reaction," *Science*, vol. 314, pp. 974–977, 2006.
- [63] M. Kalbac, L. Kavan, and L. Dunsch, "Selective etching of thin single-walled carbon nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 4529–4534, 2009.
- [64] P. Collins, M. Arnold, and P. Avouris, "Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown," *Science*, vol. 292, pp. 706–709, 2001.
- [65] M. Yudasaka, M. Zhand, and S. Iijima, "Diameter-selective removal of single-wall carbon nanotubes through light-assisted oxidation," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 374, pp. 132–136, 2003.
- [66] H. Huang, R. Maruyama, K. Noda, H. Kajiura, and K. Kadono, "Preferential destruction of metallic single-walled carbon nanotubes by laser irradiation," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 7316–7320, 2006.
- [67] Y. Zhang, Y. Zhang, X. Xian, J. Zhang, and Z. Liu, "Sorting out semiconducting single-walled carbon nanotube arrays by preferential destruction of metallic tubes using xenon-lamp irradiation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 3849–3856, 2008.
- [68] M. e. a. O'Connell, "Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes," *Science*, vol. 297, pp. 593–596, 2002.
- [69] A. Green and M. Hersam, "Ultracentrifugation of single-walled carbon nanotubes," *Mater. Today*, vol. 10, pp. 59–60, 2007.
- [70] M. Arnold, A. Green, J. Hulvat, S. Stupp, and M. Hersam, "Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation," *Nature Nanotechnology*, vol. 1, pp. 60–65, 2006.
- [71] M. Arnold, S. Stupp, and M. Hersam, "Enrichment of single-walled carbon nanotubes by diameter in gradient density," *Nano Letters*, vol. 5, pp. 713–718, 2005.
- [72] T. Tanaka, H. H. Jin, Y. Miyata, and H. Kataura, "High-yield separation of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes by agarose gel electrophoresis," *Applied Physics Express*, vol. 1, no. 11, 2008.
- [73] L. Ding, A. Tselev, J. Y. Wang, D. N. Yuan, H. B. Chu, T. P. McNicholas, Y. Li, and J. Liu, "Selective growth of well-aligned semiconducting single-walled carbon nanotubes," *Nano Letters*, vol. 9, no. 2, pp. 800–805, 2009.
- [74] J. Charlier, X. Blase, and S. Roche, "Electronic and transport properties of nanotubes," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 79, p. 677, 2007.

- [75] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and P. Avouris, "Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, p. 2447, 1998.
- [76] S. Tans, M. H. Devoret, H. J. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, and C. Dekker, "Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires," *Nature*, vol. 386, p. 474, 1997.
- [77] M. Radosavljevic, M. Freitag, K. V. Thadani, and A. T. Johnson, "Nonvolatile molecular memory elements based on ambipolar nanotube field effect transistors," *Nano Letters*, vol. 2, pp. 761–764, 2002.
- [78] W. Kim, A. Javey, O. Vermesh, Q. Wang, Y. Li, and H. Dai, "Hysteresis caused by water molecules in carbon nanotube field-effect transistors," *Nano Letters*, vol. 3, pp. 193–198, 2003.
- [79] R. Martel, V. Derycke, C. Lavoie, K. K. Appenzeller, J. Chan, J. Tersoff, and P. Avouris, "Ambipolar electrical transport in semiconducting single-wall carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, p. 256805, 2001.
- [80] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and P. Avouris, "Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, pp. 2773–2775, 2002.
- [81] C. Zhou, J. Kong, E. Yenilmez, and H. Dai, "Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes," *Science*, vol. 290, pp. 1552–1555, 2000.
- [82] P. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, and A. Zettl, "Extreme oxygen sensitivity of electron properties of carbon nanotubes," *Science*, vol. 287, p. 1801, 2000.
- [83] S. Auvray, V. Derycke, M. Goffman, A. Filoramo, O. Jost, and J. Bourgoin, "Chemical optimization of self-assembled carbon nanotubes transistors," *Nano Letters*, vol. 5, pp. 451–455, 2005.
- [84] L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, C. Cantalini, L. Lozzi, and S. Santucci, "Sensors for sub-ppm no₂ gas detection based on carbone nanotube thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, pp. 961–963, 2003.
- [85] K. Besterman, J. Lee, F. Wiertz, H. Heering, and C. Dekker, "Enzyme-coated carbon nanotubes as single-molecule biosensors," *Nano Letters*, vol. 3, pp. 727–730, 2003.
- [86] X. Qiu, M. Freitag, V. Perebeinos, and P. Avouris, "Photoconductivity spectra of single carbon nanotubes : Implications on the nature of their excited states," *Nano Letters*, vol. 5, pp. 749–752, 2005.
- [87] M. Freitag, Y. Martin, J. Misewich, R. Martel, and P. Avouris, "Photoconductivity of single carbon nanotubes," *Nano Letters*, vol. 3, pp. 1067–1071, 2003.
- [88] J. Misewich, M. Martel, P. Avouris, J. Tsang, S. Heinze, and J. Tersoff, "Electrically induced optical emission from a carbon nanotube fet," *Science*, vol. 300, pp. 783–786, 2003.
- [89] R. F. Khairutdinov, M. E. Itkis, and R. C. Haddon, "Light modulation of electronic transitions in semiconducting single-wall carbon nanotubes," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 1529–1533, 2004.

- [90] X. Guo, L. Huang, S. O'Brien, P. Kim, and C. Nuckolls, "Directing and sensing changes in molecular conformation on individual carbon nanotube field effect transistors," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 15045–15047, 2005.
- [91] E. Kymakis and G. Amaratunga, "Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, pp. 112–114, 2002.
- [92] R. M. W., M. A. Topinka, M. D. McGehee, H.-J. Pratt, G. Dennier, N. S. Sariciftci, L. Hu, and G. Gruner, "Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 233506, 2006.
- [93] S. Lyonais, C. L. Chung, L. Goux-Capes, C. Escude, O. Pietrement, S. Baconnais, E. Le Cam, J. P. Bourgoin, and A. Filoramo, "A three-branched dna template for carbon nanotube self-assembly into nanodevice configuration," *Chemical Communications*, no. 6, pp. 683–685, 2009.
- [94] R. A. Grimme, C. E. Lubner, D. A. Bryant, and J. H. Golbeck, "Photosystem i/molecular wire/metal nanoparticle bioconjugates for the photocatalytic production of h-2," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 20, pp. 6308–+, 2008.
- [95] A. A. Karyakin, S. V. Morozov, O. G. Voronin, N. A. Zorin, E. E. Karyakina, V. N. Fateyev, and S. Cosnier, "The limiting performance characteristics in bioelectrocatalysis of hydrogenase enzymes," *Angewandte Chemie-international Edition*, vol. 46, pp. 7244–7246, 2007.
- [96] B. Domon and R. Aebersold, "Review - mass spectrometry and protein analysis," *Science*, vol. 312, no. 5771, pp. 212–217, 2006.
- [97] J. Tost and I. G. Gut, "Dna analysis by mass spectrometry - past, present and future," *Journal of Mass Spectrometry*, vol. 41, no. 8, pp. 981–995, 2006.
- [98] B. Leca-Bouvier and L. J. Blum, "Biosensors for protein detection : A review," *Analytical Letters*, vol. 38, no. 10, pp. 1491–1517, 2005.
- [99] A. Star, T. R. Han, V. Joshi, J. C. P. Gabriel, and G. Gruner, "Nanoelectronic carbon dioxide sensors," *Advanced Materials*, vol. 16, no. 22, pp. 2049–+, 2004.
- [100] A. Star, J. C. P. Gabriel, K. Bradley, and G. Gruner, "Electronic detection of specific protein binding using nanotube fet devices," *Nano Letters*, vol. 3, no. 4, pp. 459–463, 2003.
- [101] C. Li, M. Curreli, H. Lin, B. Lei, F. N. Ishikawa, R. Datar, R. J. Cote, M. E. Thompson, and C. W. Zhou, "Complementary detection of prostate-specific antigen using In(2)o(3) nanowires and carbon nanotubes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 36, pp. 12484–12485, 2005.
- [102] K. Besteman, J. O. Lee, F. G. M. Wiertz, H. A. Heering, and C. Dekker, "Enzyme-coated carbon nanotubes as single-molecule biosensors," *Nano Letters*, vol. 3, no. 6, pp. 727–730, 2003.
- [103] E. Katz and I. Willner, "Biomolecule-functionalized carbon nanotubes : Applications in nanobioelectronics," *Chemphyschem*, vol. 5, no. 8, pp. 1085–1104, 2004.

- [104] R. Das, P. J. Kiley, M. Segal, J. Norville, A. A. Yu, L. Y. Wang, S. A. Trammell, L. E. Reddick, R. Kumar, F. Stellacci, N. Lebedev, J. Schnur, B. D. Bruce, S. G. Zhang, and M. Baldo, "Integration of photosynthetic protein molecular complexes in solid-state electronic devices," *Nano Letters*, vol. 4, no. 6, pp. 1079–1083, 2004.
- [105] N. Terasaki, N. Yamamoto, T. Hiraga, I. Sato, Y. Inoue, and S. Yamada, "Fabrication of novel photosystem i-gold nanoparticle hybrids and their photocurrent enhancement," *Thin Solid Films*, vol. 499, no. 1-2, pp. 153–156, 2006.
- [106] M. Ciobanu, H. A. Kincaid, V. Lo, A. D. Dukes, G. K. Jennings, and D. E. Cliffl, "Electrochemistry and photoelectrochemistry of photosystem i adsorbed on hydroxyl-terminated monolayers," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 599, no. 1, pp. 72–78, 2007.
- [107] N. Terasaki, N. Yamamoto, K. Tamada, M. Hattori, T. Hiraga, A. Tohri, I. Sato, M. Iwai, M. Iwai, S. Taguchi, I. Enami, Y. Inoue, Y. Yamanoi, T. Yonezawa, K. Mizuno, M. Murata, H. Nishihara, S. Yoneyama, M. Minakata, T. Ohmori, M. Sakai, and M. Fujii, "Bio-photo sensor : Cyanobacterial photosystem i coupled with transistor via molecular wire," *Biochimica Et Biophysica Acta-bioenergetics*, vol. 1767, no. 6, pp. 653–659, 2007.
- [108] I. Carmeli, M. Mangold, L. Frolov, B. Zebli, C. Carmeli, S. Richter, and A. W. Holleitner, "A photosynthetic reaction center covalently bound to carbon nanotubes," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 22, pp. 3901–+, 2007.
- [109] S. M. Kaniber, F. C. Simmel, A. W. Holleitner, and I. Carmeli, "The optoelectronic properties of a photosystem i carbon nanotube hybrid system," *Nanotechnology*, vol. 20, p. 345701, 2009.
- [110] C. Galli, "Radical reactions of arenediazonium ions - an easy entry into the chemistry of the aryl radical," *Chemical Reviews*, vol. 88, pp. 765–792, 1988.
- [111] C. Bravo-Diaz, E. Romero-Nieto, and E. Gonzalez-Romero, "Micellar-promoted homolytic dediazonation of p-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate," *Langmuir*, vol. 16, pp. 42–48, JAN 11 2000.
- [112] R. Eloffson and F. Gadallah, "Substituent effects in polarography of aromatic diazonium salts," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 34, no. 4, p. 854, 1969.
- [113] T. Suehiro, "Euchem conference on organic free radical," in *Poster session B*, 1986.
- [114] W. Ando, *The Chemistry of Diazoniums and Diazo Groups*. Wiley New York, 1978.
- [115] H. Becker, G. Hoffmann, and G. Israel, "Ionic and homolytic dediazonation of arene diazonium salts - case of wave-length-dependent photoreactions," *Journal Fur Praktische Chemie*, vol. 319, no. 6, pp. 1021–1030, 1977.
- [116] T. Sandmeyer *T. Chem. Ber*, vol. 17, pp. 1633, 2650, 1884.
- [117] C. Galli, "Stimulation by $\text{sn}+2$ or ascorbic-acid on diazonium salts reactions," *Tetrahedron Letters*, vol. 21, no. 47, pp. 4515–4516, 1980.
- [118] A. Citterio, F. Minisci, A. Albinati, and S. Bruckner, "Steric and polar effects in free-radical reactions - an unusual type of azocoupling by free-radical decomposition of diazonium salts," *Tetrahedron Letters*, vol. 21, no. 30, pp. 2909–2910, 1980.

- [119] D. J. Edge and R. O. C. Norman, "Electron spin resonance studies .18. reactions of some aldehydes and ketones corresponding oximes and some nitroalkane anions with titanium(3)-hydroxylamine system," *Journal of the Chemical Society B-Physical Organic*, no. 2, p. 182, 1969.
- [120] R. Werner and C. Ruchardt, "Electron transfer as a mechanism for meerwein reduction of aromatic diazonium salts," *Tetrahedron Letters*, vol. 28, p. 2407, 1969.
- [121] M. P. Doyle, J. K. Guy, K. C. Brown, S. N. Mahapatro, C. M. Vanzyl, and J. R. Pladziewicz, "Outer-sphere one-electron reductions of arenediazonium salts," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 109, no. 5, pp. 1536–1540, 1987.
- [122] C. Galli, "An investigation of the 2-step nature of the sandmeyer reaction," *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, no. 11, pp. 1459–1461, 1981.
- [123] J. L. Bahr, J. P. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, and J. M. Tour, "Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts : A bucky paper electrode," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 27, pp. 6536–6542, 2001.
- [124] P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, and J. M. Saveant, "Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 119, no. 1, pp. 201–207, 1997.
- [125] C. D. Doyle, J. D. R. Rocha, R. B. Weisman, and J. M. Tour, "Structure-dependent reactivity of semiconducting single-walled carbon nanotubes with benzenediazonium salts," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 21, pp. 6795–6800, 2008.
- [126] Z. Ming and B. A. Diner, "Solution redox chemistry of carbon nanotubes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 47, pp. 15490–15494, 2004.
- [127] S. Kazaoui, N. Minami, N. Matsuda, H. Kataura, and Y. Achiba, "Electrochemical tuning of electronic states in single-wall carbon nanotubes studied by in situ absorption spectroscopy and ac resistance," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 22, pp. 3433–3435, 2001.
- [128] L. Cognet, D. A. Tsyboulski, J. D. R. Rocha, C. D. Doyle, J. M. Tour, and R. B. Weisman, "Stepwise quenching of exciton fluorescence in carbon nanotubes by single-molecule reactions," *Science*, vol. 316, no. 5830, pp. 1465–1468, 2007.
- [129] S. Berciaud, L. Cognet, and B. Lounis, "Luminescence decay and the absorption cross section of individual single-walled carbon nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 7, p. 077402, 2008.
- [130] B. Jousselme, G. Bidan, M. Billon, C. Goyer, Y. Kervella, S. Guillerez, E. Abou Hamad, C. Goze-Bac, J. Y. Mevellec, and S. Lefrant, "One-step electrochemical modification of carbon nanotubes by ruthenium complexes via new diazonium salts," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 621, no. 2, pp. 277–285, 2008.
- [131] V. Mevellec, S. Roussel, L. Tessier, J. Channcolon, M. Mayne-L'hermite, G. Deniau, P. Viel, and S. Palacin, "Grafting polymers on surfaces : A new powerful and versatile

- diazonium salt-based one-step process in aqueous media," *Chemistry of Materials*, vol. 19, pp. 6323–6330, 2007.
- [132] J. Steinfeld, J. Francisco, and W. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice Hall, 1999.
- [133] A. L. J. Beckwith, V. W. Bowry, and K. U. Ingold, "Kinetics of Nitroxide Radical Trapping. 1. Solvent Effects," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, no. 13, pp. 4983–4992, 1992.
- [134] M. Gomberg and W. E. Bachmann, "The synthesis of biaryl compounds by means of the diazo reaction," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 46, p. 2339, 1924.
- [135] D. Paolucci, M. M. Franco, M. Iurlo, M. Marcaccio, M. Prato, F. Zerbetto, A. Penicaud, and F. Paolucci, "Singling out the electrochemistry of individual single-walled carbon nanotubes in solution," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 23, pp. 7393–7399, 2008.
- [136] M. Toupin and D. Belanger, "Spontaneous functionalization of carbon black by reaction with 4-nitrophenyldiazonium cations," *Langmuir*, vol. 24, no. 5, pp. 1910–1917, 2008.
- [137] M. J. O'Connell, E. E. Eibergen, and S. K. Doorn, "Chiral selectivity in the charge-transfer bleaching of single-walled carbon-nanotube spectra," *Nature Materials*, vol. 4, no. 5, pp. 412–418, 2005.
- [138] K. Murakoshi and K. Okazaki, "Electrochemical potential control of isolated single-walled carbon nanotubes on gold electrode," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 15, pp. 3069–3075, 2005. Sp. Iss. SI.
- [139] B. Shan and K. J. Cho, "First principles study of work functions of single wall carbon nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 94, no. 23, 2005.
- [140] S. Suzuki, Y. Watanabe, Y. Homma, S. Fukuba, S. Heun, and A. Locatelli, "Work functions of individual single-walled carbon nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 1, pp. 127–129, 2004.
- [141] L. Hammett, "The effect of structure upon the reactions of organic compounds. benzene derivatives," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 59, pp. 96–103, 1937.
- [142] C. Fantini, M. L. Usrey, and M. S. Strano, "Investigation of electronic and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes functionalized with diazonium salts," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 48, pp. 17941–17946, 2007.
- [143] C. G. Swain, J. E. Sheats, and K. G. Harbison, "Evidence for phenyl cation as an intermediate in reactions of benzenediazonium salts in solution," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 97, no. 4, pp. 783–790, 1975.
- [144] X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, H. Kataura, and Y. Achiba, "Detailed analysis of the mean diameter and diameter distribution of single-wall carbon nanotubes from their optical response," *Physical Review B*, vol. 66, no. 4, 2002.

- [145] G. Schmidt, S. Gallon, S. Esnouf, J. Bourgoïn, and P. Chenevier, "Mechanism of the coupling of diazonium to single wall carbon nanotubes and consequences," *Chem. Eur. J.*, 2009.
- [146] K. H. Choi, J. P. Bourgoïn, S. Auvray, D. Esteve, G. S. Duesberg, S. Roth, and M. Burghard, "Controlled deposition of carbon nanotubes on a patterned substrate," *Surface Science*, vol. 462, no. 1-3, pp. 195–202, 2000.
- [147] J. Liu, M. J. Casavant, M. Cox, D. A. Walters, P. Boul, W. Lu, A. J. Rimberg, K. A. Smith, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, "Controlled deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates," *Chemical Physics Letters*, vol. 303, no. 1-2, pp. 125–129, 1999.
- [148] S. Auvray, *Transistors a base de nanotubes de carbone realises par auto-assemblage et leur optimisation chimique*. PhD thesis, 2004.
- [149] J. Borghetti, *Commande optique de transistors a nanotubes de carbone fonctionnalisés et auto-assembles chimiquement*. PhD thesis, Univ. Paris XI Orsay, 2006.
- [150] J. B. Hannon, A. Afzali, C. Klinke, and P. Avouris, "Selective placement of carbon nanotubes on metal-oxide surfaces," *Langmuir*, vol. 21, no. 19, pp. 8569–8571, 2005.
- [151] Y. H. Wang, D. Maspoch, S. L. Zou, G. C. Schatz, R. E. Smalley, and C. A. Mirkin, "Controlling the shape, orientation, and linkage of carbon nanotube features with nano affinity templates," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 103, pp. 2026–2031, 2006.
- [152] T. P. Burgin, J. C. Lewenstein, and D. Werho, "Investigations into the mechanism of adsorption of carbon nanotubes onto aminopropylsiloxane functionalized surfaces," *Langmuir*, vol. 21, no. 14, pp. 6596–6602, 2005.
- [153] R. Krupke, F. Hennrich, H. von Lohneysen, and M. M. Kappes, "Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes," *Science*, vol. 301, no. 5631, pp. 344–347, 2003.
- [154] L. A. Nagahara, I. Amlani, J. Lewenstein, and R. K. Tsui, "Directed placement of suspended carbon nanotubes for nanometer-scale assembly," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 20, pp. 3826–3828, 2002.
- [155] R. J. Barsotti, M. D. Vahey, R. Wartena, Y. M. Chiang, J. Voldman, and F. Stellacci, "Assembly of metal nanoparticles into nanogaps," *Small*, vol. 3, no. 3, pp. 488–499, 2007.
- [156] G. H. MARKX, Y. HUANG, X. F. ZHOU, and R. PETHIG, "Dielectrophoretic characterization and separation of microorganisms," *Microbiology-uk*, vol. 140, pp. 585–591, 1994.
- [157] R. Holzel, N. Calander, Z. Chiragwandi, M. Willander, and F. F. Bier, "Trapping single molecules by dielectrophoresis," *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 12, 2005.
- [158] H. A. Pohl, *Dielectrophoresis the behavior of neutral matter in nonuniform electric fields*. Cambridge University Press, 1978.
- [159] R. Krupke, F. Hennrich, H. B. Weber, D. Beckmann, O. Hampe, S. Malik, M. M. Kappes, and H. V. Lohneysen, "Contacting single bundles of carbon nanotubes

- with alternating electric fields," *Applied Physics A-materials Science & Processing*, vol. 76, no. 3, pp. 397–400, 2003.
- [160] L. X. BENEDICT, S. G. LOUIE, and M. L. COHEN, "Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 52, no. 11, pp. 8541–8549, 1995.
- [161] D. A. Tsyboulski, S. M. Bachilo, A. B. Kolomeisky, and R. B. Weisman, "Translational and rotational dynamics of individual single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension," *Acs Nano*, vol. 2, no. 9, pp. 1770–1776, 2008.
- [162] V. Derycke and et al., "Carbon nanotube chemistry and assembly for electronic devices," *Compte rendus de l'academie des sciences*, 2009.
- [163] "Brevet francais 0655653," 2006.
- [164] O. Kuhling, "Ueber die einwirkung von saurechloriden auf nitrophenylnitrosaminatrium," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 28, p. 41, 1895.
- [165] R. G. PEARSON, "Hard and soft acids and bases," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 85, no. 22, pp. 3533–&, 1963.
- [166] B. A. Porai-Koshits, "The current state of the problem of the structure and reactivity of aromatic diazo-compounds," *Russian Chemicals Reviews*, vol. 39, pp. 283–289, 1970.
- [167] "Brevet francais 0950757," 2008.
- [168] A. Benedetto, M. Balog, P. Viel, F. Le Derf, M. Salle, and S. Palacin, "Electro-reduction of diazonium salts on gold : Why do we observe multi-peaks ?," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 24, pp. 7117–7122, 2008.
- [169] T. S. Bibby, J. Nield, and J. Barber, "Iron deficiency induces the formation of an antenna ring around trimeric photosystem i in cyanobacteria," *Nature*, vol. 412, no. 6848, pp. 743–745, 2001.
- [170] N. A. Strauss, *The molecular biology of Cyanobacteria*. 1994.
- [171] N. Krauss, W. D. Schubert, O. Klukas, P. Fromme, H. T. Witt, and W. Saenger, "Photosystem i at 4 angstrom resolution represents the first structural model of a joint photosynthetic reaction centre and core antenna, system," *Nature Structural Biology*, vol. 3, no. 11, pp. 965–973, 1996.
- [172] P. Jordan, P. Fromme, H. T. Witt, O. Klukas, W. Saenger, and N. Krauss, "Three-dimensional structure of cyanobacterial photosystem i at 2.5 angstrom resolution," *Nature*, vol. 411, no. 6840, pp. 909–917, 2001.
- [173] P. Fromme, P. Jordan, and N. Krauss, "Structure of photosystem i," *Biochimica Et Biophysica Acta-bioenergetics*, vol. 1507, no. 1-3, pp. 5–31, 2001.
- [174] V. Fourmond, *Etudes electrochimiques de chaines de transfert d'electrons photosynthetiques ou vers une photoproduction biomimetique d'hydrogene*. PhD thesis, Université Denis Diderot - Paris VII, 2007.
- [175] K. Brettel and W. Leibl, "Electron transfer in photosystem i," *Biochimica Et Biophysica Acta-bioenergetics*, vol. 1507, no. 1-3, pp. 100–114, 2001.

- [176] L. Frolov, Y. Rosenwaks, C. Carmeli, and I. Carmeli, "Fabrication of a photoelectronic device by direct chemical binding of the photosynthetic reaction center protein to metal surfaces," *Advanced Materials*, vol. 17, no. 20, pp. 2434–+, 2005.
- [177] M. ROGNER, P. J. NIXON, and B. A. DINER, "Purification and characterization of photosystem-i and photosystem-ii core complexes from wild-type and phycocyanin-deficient strains of the cyanobacterium *synechocystis* pcc-6803," *Journal of Biological Chemistry*, vol. 265, no. 11, pp. 6189–6196, 1990.
- [178] E. J. Boekema, A. Hifney, A. E. Yakushevskaya, M. Piotrowski, W. Keegstra, S. Berry, K. P. Michel, E. K. Pistorius, and J. Kruip, "A giant chlorophyll-protein complex induced by iron deficiency in cyanobacteria," *Nature*, vol. 412, no. 6848, pp. 745–748, 2001.
- [179] H. O'Neill and E. Greenbaum, "Spectroscopy and photochemistry of spinach photosystem i entrapped and stabilized in a hybrid organosilicate glass," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 10, pp. 2654–2661, 2005.
- [180] I. Heller, A. M. Janssens, J. Mannik, E. D. Minot, S. G. Lemay, and C. Dekker, "Identifying the mechanism of biosensing with carbon nanotube transistors," *Nano Letters*, vol. 8, no. 2, pp. 591–595, 2008.
- [181] R. J. Chen, H. C. Choi, S. Bangsaruntip, E. Yenilmez, X. W. Tang, Q. Wang, Y. L. Chang, and H. J. Dai, "An investigation of the mechanisms of electronic sensing of protein adsorption on carbon nanotube devices," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 5, pp. 1563–1568, 2004.
- [182] B. J. Mrstik, V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, P. J. McMarr, and R. K. Lawrence, "Relationship between oxide density and charge trapping in sio₂ films," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 9, pp. 6577–6588, 1999.
- [183] C. W. Lee, X. C. Dong, S. H. Goh, J. L. Wang, J. Wei, and L. J. Li, "Illumination-enhanced hysteresis of transistors based on carbon nanotube networks," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 12, pp. 4745–4747, 2009.
- [184] B. Stiller, P. Karageorgiev, E. Perez-Enciso, M. Velez, S. Vieira, J. Reiche, G. Knochenhauer, D. Prescher, and L. Brehmer, "Scanning kelvin microscopy as a tool for visualization of optically induced molecular switching in azobenzene self assembling films," *Surface and Interface Analysis*, vol. 30, no. 1, pp. 549–551, 2000.
- [185] D. M. Alloway, M. Hofmann, D. L. Smith, N. E. Gruhn, A. L. Graham, R. Colorado, V. H. Wysocki, T. R. Lee, P. A. Lee, and N. R. Armstrong, "Interface dipoles arising from self-assembled monolayers on gold : Uv-photoemission studies of alkanethiols and partially fluorinated alkanethiols," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 42, pp. 11690–11699, 2003.
- [186] K. Bradley, A. Davis, J. C. P. Gabriel, and G. Gruner, "Integration of cell membranes and nanotube transistors," *Nano Letters*, vol. 5, no. 5, pp. 841–845, 2005.
- [187] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. J. Dai, "Ballistic carbon nanotube field-effect transistors," *Nature*, vol. 424, no. 6949, pp. 654–657, 2003.

6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le sujet initial de cette thèse était la réalisation de bio-hybrides nanotubes de carbone/protéines photosynthétiques pour des applications en optoélectronique. Ce travail se place dans le prolongement direct de la thèse de Julien Borghetti qui a montré l'intérêt des CNTFETs optiquement commandés. La réalisation de CNTFETs performants, nécessaire à ce travail, nous a conduit à mener une étude sur le mécanisme de la réaction diazonium-nanotubes. L'expertise acquise sur le mécanisme de la réaction a permis de mettre au point et de breveter une réaction optimisée pour la fonctionnalisation chimique sélective des nanotubes métalliques. Ce nouveau procédé permet la fabrication de CNTFETs performants à grande échelle.

Le sujet initial était difficile à plusieurs égards : le CNTFET, la conservation de l'activité de la protéine dans le dispositif et la mesure optoélectronique d'un tel dispositif. Mais ce travail a permis la mise en place de collaborations fructueuses au sein ou en dehors du laboratoire pour les mesures optoélectroniques et la réalisation et la compréhension du photosystème I. Les résultats obtenus au cours de cette thèse : effet optoélectronique important, la robustesse surprise de la protéine et la possibilité de fonctionnalisation chimique ouvrent des pistes intéressantes de recherche.

Résultats présentés

Dans le chapitre 2, nous nous sommes intéressés au mécanisme du couplage entre un nanotube de carbone et une diazonium. En effet, cette réaction semblait prometteuse pour réaliser une séparation des nanotubes selon leur type électronique par fonctionnalisation chimique des nanotubes. A l'aide d'une étude cinétique complète et d'une détection des intermédiaires radicalaires, nous avons pu montrer que la réaction passe par un mécanisme radicalaire en chaîne. De plus, nous avons vu que les nanotubes métalliques et les nanotubes semiconducteurs sont intimement liés dans ce mécanisme. En effet, nous avons observé un phénomène inconnu dans la littérature : la catalyse de la fonctionnalisation des nanotubes semiconducteurs par les nanotubes métalliques. Mais surtout, dans ce chapitre, nous avons clairement identifié l'étape cinétiquement déterminante pour la sélectivité selon le type électronique ou en diamètre. Cette sélectivité est déterminée par la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) des nanotubes et l'orbitale mono-occupée (SOMO) de l'arylradical.

Le troisième chapitre se concentre sur l'amélioration des performances des transistors à effet de champ à nanotubes de carbone (CNTFETs) par deux méthodes différentes. La première consiste à épuiser localement une solution de nanotubes en nanotubes métalliques à l'aide de plusieurs diélectrophorèses successives pour déposer préférentiellement lors des dernières diélectrophorèses des nanotubes semiconducteurs. Cette méthode, une fois optimisée, permet d'obtenir une dizaine de transistors performants sur quarante dépôts réalisés. Cette technique n'est pas viable pour une application industrielle mais reste utilisable à l'échelle du laboratoire. La deuxième voie envisagée consiste en une

fonctionnalisation chimique spécifique des nanotubes par un diazonium. Grâce à l'expertise acquise sur le mécanisme de cette réaction, nous avons pu grandement améliorer la spécificité de cette réaction. En effet, nous avons montré que l'ajout d'une base de Lewis permet de former un diazoester qui augmente significativement la sélectivité de la réaction envers les nanotubes métalliques. Nous avons pu ainsi réaliser nos premiers essais de séparation en voie humide qui ont donné des résultats prometteurs. Mais surtout, nous avons utilisé cette fonctionnalisation sélective pour réaliser des transistors performants en grande quantité. Ce nouveau procédé rassemble tous les pré-requis pour une application à grande échelle et a déjà été testé sur d'autres projets au laboratoire.

Concernant la photosensibilisation des nanotubes de carbone par des protéines photosynthétiques, le chapitre 4 montre les résultats prometteurs que nous avons obtenus. La protéine déposée sur un CNTFET soit par évaporation soit par affinité chimique induit principalement un dopage de type n sur les nanotubes de carbone même si nous ne pouvons exclure une modification de la barrière Schottky à l'interface NT/électrode. Les caractéristiques optoélectroniques d'un tel dispositif ont ensuite été étudiées. Nous avons vu que la création photo-induite d'un moment dipolaire dans la protéine modifie complètement la caractéristique électrique du CNTFET avec en même temps un décalage de la tension de seuil et une diminution du courant d'électrons. Ces deux effets semblent indiquer l'existence de deux mécanismes responsables de l'effet optoélectronique : un dopage de type n et une modification de la barrière Schottky. Par ailleurs, comparé aux autres dispositifs optoélectroniques publiés dans la littérature, notre bio-hybride montre une très grande sensibilité. De plus, la dynamique de réponse du dispositif ne dépend exclusivement que de la puissance optique de la lumière incidente. Mais le résultat qui, selon moi, est le plus important de ce travail est la robustesse de l'effet optoélectronique malgré l'apparente fragilité de la protéine.

Perspectives

Les perspectives de cette thèse sont à la fois scientifiques et techniques. Dans le cas du couplage NT-diazonium, la compréhension du mécanisme pose de nombreuses questions. En effet, nous pouvons nous poser la question de l'avenir de la fonctionnalisation chimique des nanotubes à l'heure des solutions monodisperses en type électronique. Par ailleurs, pour vraiment finaliser notre compréhension du mécanisme, il reste à comprendre le devenir des arylNT cations qui est toujours une question ouverte.

En ce qui concerne l'amélioration des performances d'un CNTFET par fonctionnalisation chimique spécifique par un diazoester, les perspectives à court terme sont une optimisation des conditions de réaction (concentration, temps, température,...) pour ainsi pouvoir proposer une méthode clé en main pour d'autres projets du laboratoire ou de partenaires. Il serait également intéressant de faire des essais de fonctionnalisation directement sur des nanotubes en configuration transistor. A moyen terme, nous espérons mieux comprendre les modifications engendrées par le diazoester sur le mécanisme.

Dans le cas des bio-hybrides NT/PSI, les résultats obtenus sont prometteurs et ouvre la voie à un nouveau domaine d'étude dans le laboratoire qui est important dans le contexte écologique actuel, le domaine de l'énergie. A court terme, des efforts restent cependant à faire pour la publication de ces résultats dans une revue scientifique. Il serait par exemple intéressant de pouvoir différencier les deux mécanismes responsables de l'effet optoélec-

tronique en protégeant soit les contacts soit les nanotubes. A moyen terme, il sera nécessaire d'orienter la protéine sur le CNTFET par fonctionnalisation chimique pour ainsi mieux comprendre l'influence du sens du moment dipolaire. Enfin, à long terme, il serait intéressant de tester ce bio-hybride en configuration photovoltaïque.

Pour finir, d'un point de vue générale, cette thèse montre que tous les nanotubes quelque soit leur type électronique ont leur utilité. En effet, les nanotubes métalliques permettent une meilleure fonctionnalisation des nanotubes semiconducteurs. Désormais, grâce à la fonctionnalisation chimique spécifique développée dans cette thèse, les nanotubes métalliques peuvent être envisagés comme des points d'accroche sacrificiels pour l'ajout de nouvelles fonctionnalités tout en permettant l'amélioration des performances des CNTFETs. Et enfin, cette thèse ouvre la voie à l'intégration de protéines photosynthétiques avec des performances optimisées par la nature dans des dispositifs électroniques. Pourquoi ne pas utiliser ce que la nature fait déjà si bien ?

7 VALORISATION DES RÉSULTATS

Publications

G. SCHMIDT, S. GALLON, S. ESNOUF, J-P. BOURGOIN, AND P. CHENEVIER : *Mechanism of the Coupling of Diazonium to Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Consequences*. Chem. Eur. J., **15** pp. 2101-2110, 2009

V. DERYCKE, S. AUVRAY, J. BORGHETTI, C-L. CHUNG, R. LEFÈVRE, A. LOPEZ-BEZANILLA, K. NGUYEN, G. ROBERT, G. SCHMIDT, C. ANGHEL, N. CHIMOT, S. LYONNAIS, S. STREIFF, S. CAMPIDELLI, P. CHENEVIER, A. FILORAMO, M F. GOFFMAN, L. GOUX-CAPES, S. LATIL, X. BALSE, F. TRIOZON, S. ROCHE, AND J-P. BOURGOIN : *Carbon nanotube chemistry and assembly for electronic devices*. C. R. Physique, **10** pp. 330-347, 2009

Brevet

P. CHENEVIER AND G. SCHMIDT : *Metallic and semiconducting carbon nanotube sorting using a diazonium ester made in situ by the reaction of a diazonium compound with an acid*. Date de dépôt 26.05.2008.

Présentations orales

Mechanism of the coupling of diazonium to single wall nanotubes finally unveiled.

Oral à ChemOnTubes 2008 - Saragosse.

Poster à ElecMol08 (Molecular Electronics 2008) - Grenoble.

Poster à Trends in Nanotechnology 2009 - Barcelone.

Photosensitization of carbon nanotubes using photosynthetic proteins to optoelectronic applications.

Poster à Chimtronique 2007 - Grenoble.

Poster à Trends in Nanotechnology 2009 - Barcelone.

8 ANNEXES

Mechanism of the Coupling of Diazonium to Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Consequences

Grégory Schmidt,^[a] Salomé Gallon,^[a] Stéphane Esnouf,^[b] Jean-Philippe Bourgoïn,^[a] and Pascale Chenevier*^[a]

Abstract: Due to its simplicity and versatility, diazonium coupling is the most widely used method for carbon nanotube (CNT) functionalization to increase CNT processability and add new functionalities. Yet, its mechanism is so far mostly unknown. Herein, we use kinetic analysis to shed light on this complex mechanism. A free-radical chain

reaction is revealed by absorption spectroscopy and ESR. Metallic CNTs are shown to play an unexpected catalytic role. The step determining the selectiv-

Keywords: carbon nanotubes • coupling reactions • diazonium • radical reactions • reaction mechanisms

ity towards metallic CNTs is identified by a Hammett correlation. A mechanistic model is proposed that predicts reactivity and selectivity as a function of diazonium electrophilicity and metallic-to-semiconducting CNT ratio, thus opening perspectives of controlled high-yield functionalization and purification.

Introduction

By taking advantage of the exceptional electrical and optical properties of carbon nanotubes (CNTs), amazing novel devices and applications have been demonstrated in the past few years, ranging from nanoelectronics^[1] and organic electronics^[2] to chemical detection,^[3] and from biomedical applications^[4] to material reinforcement.^[5] As CNTs extend their range of applications every day, simple, versatile, and high-yield processing methods are greatly needed. CNT functionalization is therefore widely developed,^[6] be it noncovalent^[7,8] or covalent.^[9] Many covalent reactions on CNTs have been described: first, carboxylic defect esterification,^[10] then diazonium coupling,^[11,12] [1+2] cycloadditions,^[13] 1,3-dipolar cycloadditions,^[14] alkali metal reduction,^[15] etc.

Among this rich group of reactions, diazonium coupling to CNTs has become the most popular chemical CNT func-

tionalization route thanks to its handiness, scalability, and low cost. This reaction has indeed all the good qualities to meet this need: 1) diazonium compounds show an intrinsically high reactivity associated with a good shelf stability, a few of them even being commercially available; 2) their structure is very versatile and opens many routes for further, potentially complex, chemistry^[16,17] on single-walled CNTs (SWNTs); 3) their binding to CNTs provides a stable, covalent anchorage; 4) although the coupling decreases SWNT electrical conductivity, it has been shown to be mostly reversible.^[18,19] That is why it has been widely used in applications as varied as composite materials,^[5] transistor fabrication,^[18] optoelectronics,^[16] biological tagging,^[20] and bioenergetic applications.^[17] Besides, the diazonium-to-SWNT coupling has been recognized from the beginning as selective for metallic (m-NT) rather than semiconducting (sc-NT) SWNTs, and was used for separation purposes^[21] by either electrophoresis,^[22] chromatography,^[23] or on-chip m-NT switching off.^[24] Yet, those separation methods stumbled over the limited selectivity of the reaction and could only produce low-purity material so far.

Despite the importance of the diazonium coupling route, the mechanism is still mostly unknown and has been the subject of very few studies.^[25,26] Indeed, diazonium reactivity has proved rich and complex (carbocation-like^[27] or carbocation-like reactivity,^[28] or azo coupling^[29]), which renders elucidation of the mechanism quite difficult. Nevertheless, only a proper mechanistic understanding can bring tools to fine-tune the reaction, hence allowing the necessary fine bal-

[a] G. Schmidt, S. Gallon, Dr. J.-P. Bourgoïn, Dr. P. Chenevier
Service de Physique de l'Etat Condensé (CNRS URA 2464)
CEA Saclay Institute of Matter and Radiation
91191 Gif sur Yvette (France)
Fax: (+33) 169-08-66-40
E-mail: pascale.chenevier@cea.fr

[b] Dr. S. Esnouf
Service de Chimie Moléculaire
CEA Saclay Institute of Matter and Radiation
91191 Gif sur Yvette (France)

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200801801>.

ance between functionalization yield and preserved conductivity,^[24] or an increase in *m*- versus *sc*-NT selectivity up to high enough levels for separation purposes.

Herein, we focus on a kinetic study of the covalent coupling of diazonium ions onto SWNTs in water, which provides fine details on the reaction mechanism. We unveil a free-radical chain reaction mechanism involving aryl radical intermediates and stable SWNT radicals. With the aim of increasing the selectivity of the reaction for separation purposes, we carefully investigate the mechanistic roots of selectivity. Thanks to a classical Hammett reactivity analysis with a series of diazonium compounds, we show that the key point for *m*- versus *sc*-NT selectivity resides in diazonium electrophilicity. Based on our results, a complete mechanistic model is proposed that allows for selectivity predictions. In particular, the diazonium-to-SWNT coupling is also selective towards larger-diameter SWNTs, as expected in our mechanistic model. Apart from their faster reactivity, *m*-NTs appear to play a special catalytic role in this complex mechanism by enhancing the reaction rate of *sc*-NTs. This point is of particular interest for the derivatization of SWNT mixtures of varying metal-to-semiconductor ratios, as issued from SWNT growth by chemical vapor deposition^[30] or ultracentrifugation gradient separation.^[31]

Results and Discussion

The diazonium-to-SWNT coupling was first described in 2001^[32] in the case of an electrochemically driven reaction and in 2002^[12] for the spontaneous reaction. A radical mechanism was supposed from the beginning,^[32,25] but no evidence of a radical reaction has been reported yet. Indeed, aryl diazonium compounds are well-known providers of radical species when reacted at a cathode,^[33,34] with a reducer,^[5,28] or in electron-donating solvents,^[28,35] whereas they react mostly in carbocation pathways in water without reducers, thus leading to different products.^[35,36] However, aryl diazonium compounds have been shown to couple to SWNTs in a similar reaction in organic solvents and water and in the absence of reducing agent. Whether the diazonium-to-SWNT coupling is radical or not is thus still an open question.

Therefore, we turned to kinetic analysis as a tentative proof for aryl diazonium radical reactivity. Indeed, measuring the reaction order is a powerful method to distinguish radical-involving reactions: an integer is expected as the reaction order of a carbocation addition reaction, whereas radicals are usually involved in chain reactions with fractional reaction orders.

Kinetic determination of partial reaction orders: SWNTs (1.2–1.4 nm in diameter) grown by arc discharge were purified by nitric acid treatment followed by exclusion chromatography in aqueous surfactant solution, as discussed in the Experimental Section. A neutral surfactant (poloxamer F127) was chosen to avoid any electrostatic interaction with

the diazonium ions. Thanks to this process, individual SWNTs were obtained with high purity at concentrations of 10 to 40 mg L⁻¹, as attested by their well-resolved absorption spectra. The diazonium coupling could be followed in situ by visible/near-infrared absorption as shown in Figure 1. The

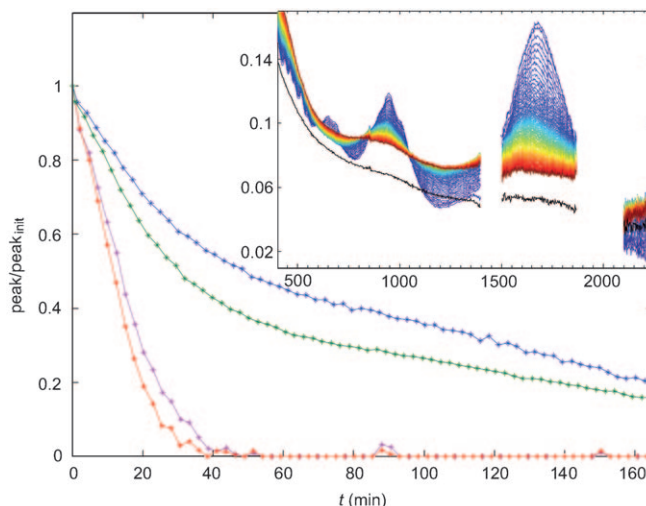


Figure 1. Relative absorption peak heights at wavelengths of 1610 (green), 940 (blue), 688 (red), and 646 nm (pink) as a function of reaction time. Inset: absorbance spectra of a SWNT solution (63 mg L⁻¹ in F127 2% aqueous solution) over the course of the reaction with 4-bromobenzenediazonium tetrafluoroborate (Br-BDT; 5 mM) in a 1 mm quartz cuvette at 27 °C. Successive spectra recorded at 156 s intervals over 250 min were plotted in a rainbow color coding from blue (first) to red (last). The spectrum at infinite time of reaction (black line) was measured after filtering the solution to remove residual diazonium subproducts. It was subtracted from each spectrum to measure the peak height. To take into account the apparent upward shift of the background, the peak height was calculated as the difference between the peak and a tangential line between minima adjacent to the peak (see Figure S1 in the Supporting Information).

method was better suited to SWNTs prepared by arc discharge than by high-pressure CO conversion (HiPco) as used by other authors,^[37] because the *m*-NT *E*¹¹ absorption peak (640–690 nm) was well separated from the *E*²² (900–1000 nm) and *E*³³ (550 nm and below) *sc*-NT peaks. Nevertheless, the following of the *E*¹¹ *sc*-NT peak (1600–1800 nm) was made difficult due to important water absorption above 1300 nm. Therefore, we checked on several highly concentrated samples (60 mg L⁻¹) that both the *E*¹¹ and *E*²² *sc*-NT peaks evolved similarly during the diazonium coupling. Indeed, as shown in the inset of Figure 1, the *E*¹¹ absorption peak quenching was of the same order of magnitude as the *E*²² quenching. The *E*¹¹ and *E*²² peak losses differed only by 10 to 25 %. This behavior indicated the addition of defects in the electronic structure of the SWNT due to the pyramidalization of the sp² C atoms involved in the covalent coupling.^[11] On the contrary, a successive *E*¹¹ then *E*²² peak decay has been reported in the case of SWNT reduction^[38] or oxidation^[39] by pure electron transfer.

We thus decided to record the quenching of the E^{22} sc-NT and E^{11} m-NT peaks as a handy measurement of the reaction. We made the assumption that the E^{11} m-NT and E^{22} sc-NT peak heights were proportional to the m- and sc-NT concentrations, respectively, following Beer–Lambert's law. In this model, SWNTs are considered as a chain of “dyes” that can be quenched completely by a single diazonium coupling. The “dyes” are elementary SWNT sections able to absorb light independently from the others. This model is supported by recent work by Cognet et al. on the quantized quenching of sc-NT luminescence by diazonium coupling^[40] and the measurement of the absorption cross section of SWNTs.^[41] The elementary section length should correspond roughly to the size of the exciton, which was estimated^[41] to be 2 nm (about 150 C atoms).

In addition, we verified that functionalized SWNTs had no absorption peaks, as shown in the spectrum of the fully functionalized SWNT (Figure 1, inset, black line). The covalent nature of aryl diazonium coupling on SWNTs was checked by Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis (see Figure S5 and Table S1 in the Supporting Information). The relatively low grafting yield (5.5% according to XPS) and the high number of defects in the SWNT structure induced by functionalization (demonstrated by a large D-band increase in the Raman spectra) show that aryl diazonium compounds mainly grafted on the SWNT body and did not polymerize extensively, as has been observed in other systems.^[33]

We investigated the reaction rates for SWNT coupling of diazonium compounds with electron-withdrawing or electron-donating substituents: *N,N*-diethyl-4-diazoaniline tetrafluoroborate ($\text{Et}_2\text{N-BDT}$) and 4-nitro-, 4-bromo-, and 4-methoxybenzenediazonium tetrafluoroborate (NO_2 -, Br-, MeO-BDT). All the studied diazonium compounds showed selectivity towards m-NTs (about three times faster coupling relative to sc-NTs), as reported in the literature.^[11] As shown in Figure 2, the SWNT peak decay for Br-BDT, $\text{Et}_2\text{N-BDT}$, and MeO-BDT followed a power law of the form [Eq. (1)]:

$$[\text{NT}_t] = [\text{NT}]_0 \beta t^\alpha \quad (1)$$

where $[\text{NT}_t]$ is the concentration of functionalized SWNTs, $[\text{NT}]_0$ is the initial SWNT concentration, and α and β are fitting parameters. Typical α exponent values are given in Table 1. The NO_2 -BDT coupling was too fast to determine any kinetic law.

A well-tried method to inquire about a reaction mechanism consists in determining the partial reaction orders. Indeed, we assumed that the reaction rate was of the most frequently encountered form [Eq. (2)]:

$$r = d[\text{NT}_t]/dt = k[\text{BDT}]^d[\text{NT}]^n \quad (2)$$

where $[\text{BDT}]$ and $[\text{NT}]$ are the respective concentrations in diazonium and SWNTs, k is the rate constant of the reaction, and d and n are the partial reaction orders of diazonium and SWNTs, respectively. To extract partial reaction

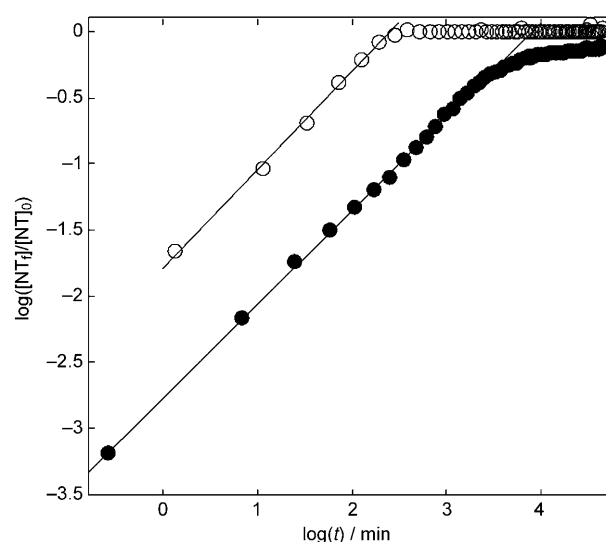


Figure 2. Kinetic recording of the reaction of SWNTs (24 mg L^{-1} in F127 2% aqueous solution) with 10 mM Br-BDT: m-NTs at 688 nm (\circ), sc-NTs at 940 nm (\bullet). Relative peak heights plotted in a log–log plot showed that the kinetics of functionalization followed a power law: $\log([\text{NT}_t]/[\text{NT}]_0) = \log(\beta) + \alpha \log(t)$.

Table 1. Average kinetic exponent α for the SWNT coupling of diazonium compounds. Parameter α was defined as in Equation (1) and determined as shown in Figure 2. Parameter α_2 was defined the same way for the second kinetic mode of sc-NTs (see Figure 6). Numbers in parentheses indicate the number of data values.

R-BDT	α (m)	α (sc)	α_2 (sc)
R = Br	0.92 ± 0.14 (9)	0.87 ± 0.15 (9)	0.33 ± 0.06 (4)
R = MeO	0.48 ± 0.04 (6)	0.54 ± 0.09 (6)	0.21 (1)
R = Et_2N	0.53 ± 0.05 (2)	0.61 ± 0.02 (2)	0.23 ± 0.05 (2)

orders, the half-life method was applied to our experimental data. By definition, half of the initial SWNTs have been consumed at $t_{1/2}$. Besides, we could check experimentally that the diazonium concentration remained almost constant along the reaction (Figure S2 in the Supporting Information). Extracting β from Equation (1) at $t_{1/2}$, and deriving Equation (1) to equal Equation (2), we obtained Equation (3):

$$-\log(t_{1/2}) = d \log([\text{BDT}]_0) + (n-1) \log([\text{NT}]_0) - \log(2^{n-1} \alpha k^{-1}) \quad (3)$$

where $[\text{BDT}]_0$ is the initial concentration in diazonium ions.

The partial reaction orders d and n were determined by varying the initial concentrations in diazonium and SWNTs. As shown in Figure 3, our experimental data showed a linear correlation when plotted according to Equation (3). This confirmed that our assumption of a global reaction rate following Equation (1) was true. The plots in Figure 3 for Br-BDT and Figure S3 in the Supporting Information for MeO-BDT provided the values for n and d reported in

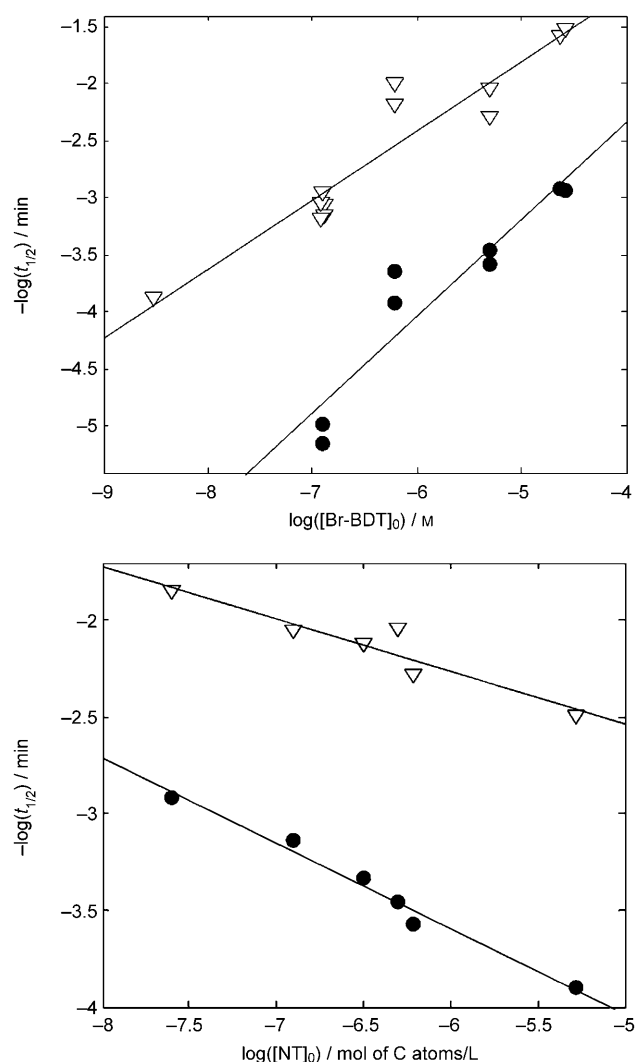


Figure 3. Determination of the partial reaction orders of diazonium (top) and SWNTs (bottom) with Equation (3), in the reaction of SWNTs with Br-BDT in F127 2% aqueous solution at 27°C. The SWNT concentration was held at 24 mg L⁻¹ in the left-hand plot, and the Br-BDT concentration was held at 5 mM on the right-hand plot. The $t_{1/2}$ values of m- and sc-NTs were recorded at 688 (▽) and 940 nm (●), respectively.

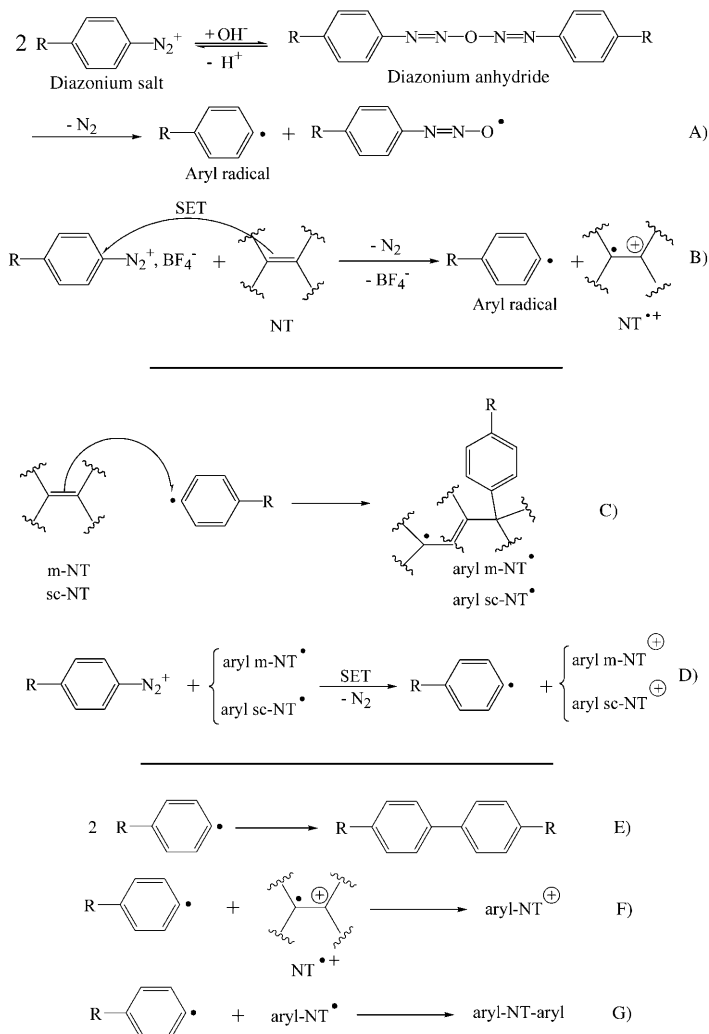
Table 2. A fractional partial reaction order was found in all cases, which indicates a free-radical chain reaction^[42] in which both diazonium and SWNTs participate.

We therefore assumed the following sequence as a mechanism for the reaction (Scheme 1):

- 1) The initiation step follows two possible paths. The diazoanhydride created by the Gomberg–Bachmann reaction (step A) can decompose in a homolytic cleavage into an aryl radical.^[28,43] This reaction strongly depends on the pH. It is predominant at neutral pH (the pH of our samples stayed in the range 5–6), as attested by a large drop in the reaction rate observed in the presence of excess hydrochloric acid (data not shown). Alternatively, the diazonium can be reduced to an aryl radical by a single

Table 2. Partial reaction orders for diazonium (d) and SWNTs (n) in the SWNT coupling of Br-BDT and MeO-BDT at 27°C from m-NT (688 nm) and sc-NT (940 nm) data.

	Br-BDT		MeO-BDT	
	d	n	d	n
from m-NT data	0.51 ± 0.05	0.68 ± 0.05	0.74 ± 0.05	0.53 ± 0.05
from sc-NT data	0.63 ± 0.10	0.72 ± 0.05	0.81 ± 0.05	0.58 ± 0.05



Scheme 1. Proposed free-radical chain mechanism for the reaction of diazonium with SWNTs. A) and B): initiation steps; C) and D): propagation steps; E)–G): examples of termination steps. In the radical aryl-NT[•] structure in step C, the radical is formed in the 1,2-position from the aryl binding site but can migrate away through the π structure of the SWNT.

electron transfer (SET) from the SWNT, as proposed by Dyke et al.^[25] (step B).

- 2) During the propagation, aryl radicals react with SWNTs to form aryl-NT[•] radicals in step C; aryl-NT[•] then regenerate aryl radicals through a SET to diazonium ions in step D.
- 3) Radicals (aryl radicals, oxidized NT^{•+}, or aryl-NT[•] radicals) can couple to each other in the termination steps.

Radical detection: To confirm the proposed mechanism, we gathered more direct evidence for the presence of radicals in the reaction medium. First, the coupling reaction was monitored in the presence of an excess of 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxy (TEMPO), a stable nitroxide radical commonly used as a radical scavenger^[44] (Figure 4). The re-

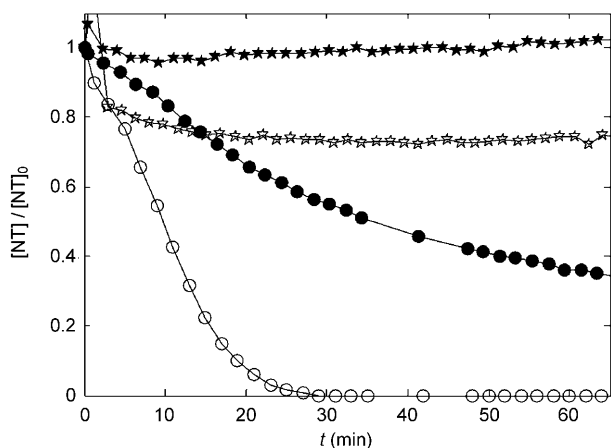


Figure 4. Kinetic recording of the reaction of SWNTs (24 mg L^{-1} in F127 2% aqueous solution) with 5 mM Br-BDT in the presence (stars) or absence (circles) of 80 mM TEMPO. Relative peak heights were recorded at 688 nm for m-NTs (open symbols) and at 940 nm for sc-NTs (closed symbols).

action was stopped almost immediately in the presence of TEMPO, which shows the radical nature of the mechanism. Dyke et al.^[25] proposed two choices of radical mechanism, which can be compared with our data. The first involved an aryl radical reacting with a pristine SWNT, with no conclusion on the origin of the aryl radical; the second involved two coupled steps, a diazonium-to-SWNT complexation/reduction step followed by a covalent bonding step through an aryl radical transition state. In this second hypothesis, the aryl radical was only present in a transition state and never detached from the SWNT it had oxidized. This second assumption is in contradiction with our data. Indeed, the TEMPO inhibition indicated that the aryl radical was not a transition state but a reaction intermediate with a long enough lifetime in solution to be captured by TEMPO.

Alternatively, radicals could be detected directly by electron spin resonance (ESR). We performed ESR studies on SWNTs, Br-BDT, and a mixture of SWNTs and Br-BDT in frozen F127 aqueous solution at 200 K. A sharp radical signal was observed only in the SWNT/Br-BDT mixture and was stable over several days (Figure 5, inset). The value of the g factor ($g=2.003$) was characteristic of an organic radical and the short line width ($\Delta H_{\text{p-p}}=0.41 \text{ mT}$) indicated a highly delocalized electronic structure. A calibration using 4-carboxy-TEMPO indicated a radical concentration of $0.10 \mu\text{M}$ at the end of the reaction.

Our proposed mechanism involves several organic radicals that could give rise to the observed ESR signal: 1) aryl

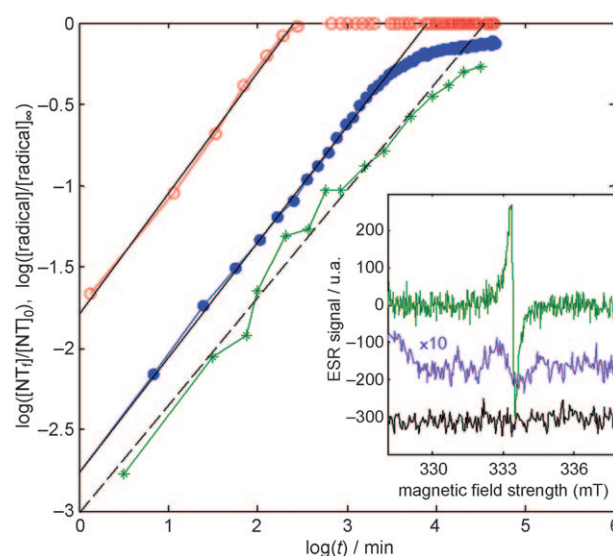


Figure 5. ESR detection of aryl-NT[•] radicals. Compared kinetics of the absorption peak decrease (m-NTs at 688 nm, open red circles, and sc-NTs at 940 nm, closed blue circles) and of the ESR signal increase (doubly integrated ESR signal, green stars) for the reaction of SWNTs (20 mg L^{-1}) with 10 mM Br-BDT in F127 2% aqueous solution. Inset: ESR spectra of SWNTs (31 mg L^{-1} ; black), Br-BDT (100 mM; violet), and NTs (20 mg L^{-1})+Br-BDT (10 mM) at 50 min (green). Spectra were shifted for clarity. All spectra were obtained at 200 K and frequency 9.356 GHz. The modulation frequency was set at 0.1 mT for the NT+Br-BDT spectrum, and 1 mT for the SWNT and Br-BDT spectra. The Br-BDT signal intensity was multiplied by a factor of 10 to show small features. A large-field ESR spectrum of SWNTs is shown in Figure S6 in the Supporting Information.

radicals issued from the reduction of the diazonium, and several radical SWNT species among which are 2) oxidized nanotubes $\text{NT}^{+\bullet}$ as a product of step B, and 3) the aryl nanotube radical aryl-NT[•] in the propagation steps C and D. The single electron of the aryl radical is issued from a σ -bond cleavage, whereas the single electron of $\text{NT}^{+\bullet}$ and aryl-NT[•] comes from a π -bond cleavage. Thus, only the radical SWNT species have a delocalized single electron, in agreement with the observed signal. Besides, the very small feature seen at 333 mT on the Br-BDT control spectrum corresponded to no more than 6 nm radical. As the Gomberg-Bachman reaction (step A) should produce as many radicals in the presence and absence of SWNTs, we can estimate the concentration of aryl radicals arising from step A to less than 1 nM in the SWNT+Br-BDT sample, compared to 100 nM for the observed signal. Therefore, the sharp observed signal originated from SWNT radical species.

Moreover, the kinetics of the ESR signal was compared to the absorption kinetics of the reaction of SWNTs with Br-BDT at the same concentrations (Figure 5). The ESR signal follows the same power law [Eq. (1)] with $\alpha=0.66$ ($R=0.991$), compared with $\alpha=0.71$ for sc-NT and $\alpha=0.74$ for m-NT absorption loss ($R>0.998$). The maximal concentration in radicals is 100 nM, to be compared with the concentration in SWNT carbon atoms (1.7 mM) and the concentration in aryl-functionalized SWNT carbon atoms at the

end of the reaction (90 μM , from XPS data indicating a functionalization yield of 5.5%). Its kinetics and low concentration identify the ESR-detected radical as the reaction intermediate aryl-NT \cdot . Its rising concentration indicates that the propagation step D is slower than step C. This was expected, as aryl-NT \cdot radicals are stabilized by the electronic band structure of the SWNT.

This result could seem surprising because a constant reaction rate should correspond to a constant radical concentration in a free-radical chain reaction. Although this is true for a reaction in homogeneous media, our system should probably be considered as partly heterogeneous in the sense that SWNT radicals are not "free" in solution but rather trapped at the surface of a solid nano-object. Some radicals could get trapped at SWNT defects and then escape to the propagation loop of the chain reaction. We assume that such trapped radicals accumulate in the solution and remain stable even after the diazonium coupling is over. Indeed, the ESR signal was still maximal two days after diazonium addition, whereas SWNTs were fully functionalized within a few hours under these conditions.

In summary, we gathered independent kinetic, chemical, and spectroscopic evidence for a free-radical chain mechanism in the coupling of diazonium ions to SWNTs.

Catalytic effect of metallic nanotubes: Knowing the general mechanism of the reaction, let us now investigate in more detail the reactivity induced by the different SWNT electronic types. As expected in the case of free-radical coupling, the kinetics evolved during the reaction. Indeed, most of our sc-NT recordings showed two successive kinetic modes (Figure 6, left). Moreover, only sc-NTs showed a second kinetic mode. It followed the same power law [Eq. (1)] with an α_2 exponent smaller by a factor of 2 to 3 (Table 1). Interestingly, this change appeared when the m-

NT signal disappeared. This result suggested that the propagation involved diazonium ions, m-NTs, and sc-NTs in an intricate mechanism. After the m-NTs were fully functionalized, we assumed that the propagation continued mainly with diazonium ions and sc-NTs and was hindered by the lower sc-NT reactivity.

To verify this hypothesis, we performed a first reaction on pristine SWNTs with NO₂-BDT (21 mg L⁻¹ and 100 μM , respectively). NO₂-BDT was chosen because it is more selective towards metallics (see below) and because the reaction stops rapidly, the diazonium being quickly consumed by side reactions. After seven days, the final solution showed no m-NT peak but a good residual sc-NT absorption peak (about 50% of the initial signal). These partially functionalized SWNTs were then further reacted with another diazonium compound, Br-BDT (Figure 6, right, stars) and the recording was compared to a control reaction of Br-BDT with pristine SWNTs (triangles). The kinetics followed a power law and the α exponent was equal to the α_2 of the control experiment. Note that the reaction on previously functionalized SWNTs showed low kinetics on a far wider range of sc-NT concentrations than the second mode of the control experiment. Therefore, the m-NTs seemed to act as a catalyst in the addition of the diazonium to sc-NTs.

The drop in reaction rate indicates a change in the propagation of the reaction, described by steps C and D in Scheme 1. An m-NT/sc-NT intricate mechanism can only be explained if the two propagation steps are uncoupled and happen at a different time and place. Namely, the reduction step C that produces the aryl radical intermediate would occur independently of the coupling step D, the aryl radical being free to diffuse in the reaction medium. This assumption is in agreement with the inhibition of the reaction by TEMPO. Therefore, the change in mechanism observed when m-NTs are fully functionalized results from the single electron transfer in step D.

To estimate the activation energy in step D, let us compare the electrochemical potential E^0 of the reagents. Diazonium E^0 values have been tabulated^[28] and range from $E^0(\text{NO}_2\text{-BDT}) = +0.45$ and $E^0(\text{Br-BDT}) = +0.38$ to $E^0(\text{Me-BDT}) = +0.25$ and $E^0(\text{MeO-BDT}) = +0.14$ V (vs. SCE). Oxidation potentials E_{ox} for SWNTs have been measured recently in a remarkable paper by Paolucci et al.^[45] and range from $E_{\text{ox}}(\text{sc}) = +0.43$ to $+0.54$ V (vs. SCE) in dimethyl sulfoxide for the large- to small-diameter arc sc-NTs (1.6 to 1.2 nm). A similar trend was observed with SWNTs of different diameters in sodium dodecyl sulfate (SDS) aqueous solution.^[46,47] The oxidation potential of m-NTs was not measured electrochemically with as much accuracy, but recent Fermi-level (E_{F}) calculations^[48] and work function measurements^[49] indicate that E_{F} is fairly independent of diameter and chirality for arc SWNTs and lies in the range $E_{\text{F}} = E_{\text{ox}}(\text{m}) = +0.0$ to $+0.2$ V (vs. SCE). Step D involves the radical aryl-NT \cdot with an oxidation potential possibly reduced compared to that of SWNTs by a potential difference $-\delta E_{\text{rad}}$, mainly due to the loss of the electron pairing energy. Obviously, aryl-m-NT \cdot radicals will reduce the diazo-

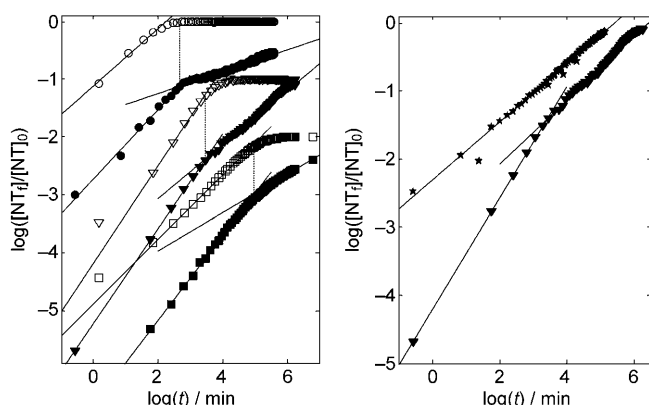


Figure 6. Left: kinetic recordings of the reaction of SWNTs in F127 2% aqueous solution with MeO- (squares), Br- (triangles), and Et₃N-BDT (circles). Curves were shifted for clarity. Reagent concentrations were MeO-BDT 10 mM/SWNTs 24 mg L⁻¹, Br-BDT 1 mM/SWNTs 24 mg L⁻¹, and Et₃N-BDT 10 mM/SWNTs 14 mg L⁻¹. m-NTs were recorded at 688 nm (open symbols) and sc-NTs at 940 nm (closed symbols). Right: in the case of Br-BDT, we compared the reaction on pristine (triangles) and partially NO₂-BDT-functionalized (stars) sc-NTs.

nium much faster thanks to their low oxidation potential ($\Delta E^0 = 0$ to $0.45 \text{ V} + \delta E_{\text{rad}}$, depending on diazonium substituent). Once the Fermi-level electrons of m-NT are consumed in the coupling reaction, the propagation can go on with the reduction of diazonium by aryl-sc-NT $^{\bullet}$ but with a far less favorable free energy difference, because ΔE^0 will be barely positive ($\Delta E^0 \approx -0.4$ to $+0.02 \text{ V} + \delta E_{\text{rad}}$).

Therefore, the reaction propagation proceeds through two phases. In the first phase, aryl radicals couple to SWNTs producing aryl-NT $^{\bullet}$ radicals. More aryl-m-NT $^{\bullet}$ radicals are produced than aryl-sc-NT $^{\bullet}$ radicals because m-NTs react two to four times faster than sc-NTs. As those radicals are stable, they react more as reducers than as coupling radicals. Indeed, aryl-NT $^{\bullet}$ radicals, mostly aryl-m-NT $^{\bullet}$, reduce diazonium ions to aryl radicals, which feeds the chain reaction. The second phase arises when all m-NTs are fully functionalized. Then, aryl-sc-NT $^{\bullet}$ radicals regenerate aryl radicals at a slower rate due to their higher electrochemical potential, and the propagation is considerably slower.

Let us now consider in more detail the difference in reactivity of m- and sc-NTs in the coupling step C.

Electronic type selectivity: The reaction of diazonium ions on SWNTs is well known for its selectivity towards metallic nanotubes, but the selectivity is notoriously low.^[18] To understand and increase the selectivity, we measured the selectivity changes when varying the diazonium substituents. Methyl 4-diazobenzoate tetrafluoroborate (MeOOC-BDT) and 4-methyl-, 4-isopropylbenzene, and benzenediazonium tetrafluoroborate (Me-, *i*Pr-, H-BDT) were synthesized for this purpose. As expected from the electrochemical potentials of the diazonium compounds cited above, the reaction was very fast in the case of electron-withdrawing substituents (NO_2 - and MeOOC-BDT) and very slow in the case of electron-donating substituents (MeO- and Me-BDT). Unsubstituted H-BDT was too unstable to be reacted with SWNTs in water.

The selectivity proved to be a kinetic parameter that depended on the diazonium substituent only. Indeed, when plotting the evolution of m- and sc-NT concentrations against each other, the curves obtained at different SWNT and diazonium concentrations superimposed perfectly, as illustrated in Figure 7. This master curve was a straight line for all the diazonium compounds studied except for Et₂N-BDT. Et₂N-BDT is an exception among the studied compounds because its diethylamino group can be protonated into diethylammonium. The diazonium ions containing diethylamino, a strongly electron-donating group, and diethylammonium, a strongly electron-withdrawing group, coexist in solution, in a ratio depending on the pH. As their reactivity is certainly very different because of the opposite electronic effect of their substituents, even small changes in pH could result in large changes in selectivity. Therefore, the electronic effects on selectivity were compared for nonacidobasic substituents only. To allow numerical evaluation, the m- versus sc-NT selectivity was defined as the ratio of m- to sc-NT kinetic constants (at 688 and 940 nm, respectively) for

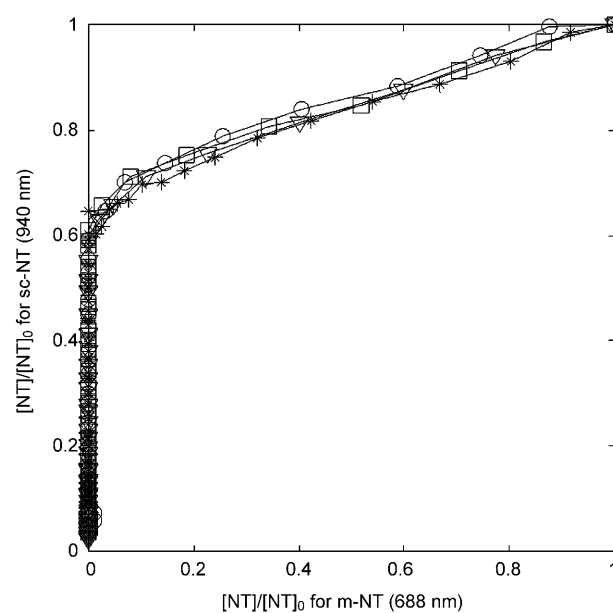


Figure 7. Superimposed selectivity curves of sc-NT versus m-NT for the reaction of SWNTs (24 mg L^{-1}) with 1 (*), 2 (∇), 5 (\circ), and 10 mM (\square) Br-BDT.

a given diazonium compound. It was measured as the reciprocal slope of the master curve as obtained in Figure 7.

The m- versus sc-NT selectivity showed a good correlation with the Hammett parameter σ (Figure 8). The fitting slope was 1.90 with an excellent correlation coefficient ($R = 0.992$). A much weaker correlation was found with electrochemical potentials (see Figure S4 in the Supporting Information, $R = 0.91$). The second weak correlation is certainly due to the weak correlation linking the electrochemical potential E^0 and the Hammett parameter σ . According to the

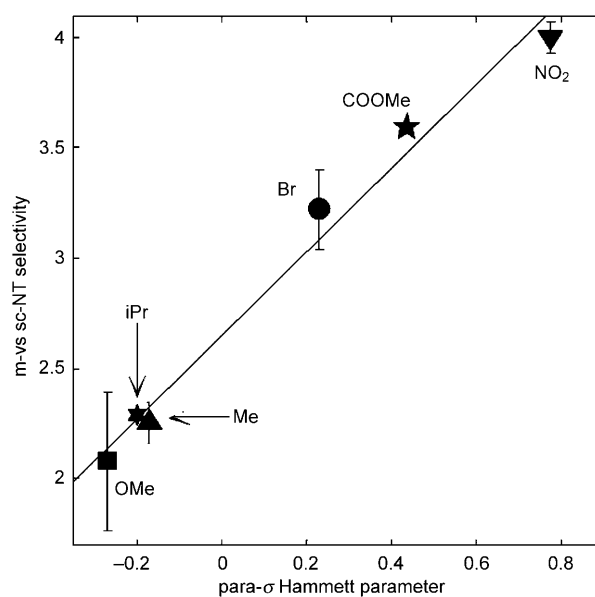


Figure 8. Hammett correlation between the m- versus sc-NT selectivity as defined in Figure 7 and the para- σ Hammett parameter.

Hammett theory,^[50] the positive slope of this correlation indicated an electron flow towards the aromatic ring in the selectivity-determining step. Besides, the steepness of the slope ($1.90 > 1$) indicated that it was a covalent coupling. These results identify step C as the selectivity-determining step without ambiguity. They indicate that step C proceeds through an electrophilic addition of the aryl radical onto the SWNTs, which therefore react as a nucleophile in the diazonium coupling. This opens opportunities to tune the *m*- versus *sc*-NT selectivity by optimizing the electrophilicity of the aryl radical. It should nevertheless be noted that the more electrophilic aryl diazonium compounds have a higher tendency to react with themselves in a competing reaction.

SWNT diameter selectivity: The kinetics of the diazonium-to-SWNT coupling depended not only on the electronic type but also on smaller changes arising from differences in diameter. Changes in reactivity towards diazonium coupling according to SWNT diameter have been revealed in previous work.^[26,51] A stronger electronic type or diameter selectivity was observed depending on the diazonium substituents.^[37] In refs. [26] and [37], a faster functionalization was observed for smaller-diameter SWNTs, whereas in ref. [51], a faster functionalization was observed for larger SWNTs as in our study. Indeed, the larger-diameter *m*- and *sc*-NTs appeared to react faster than smaller-diameter SWNTs in all our experiments. The kinetic dependence on diameter is illustrated by the change in half-life time with absorption wavelength (Figure 9). The discrepancy with refs. [26] and

for 14 Å than for 12 Å *sc*-NTs. This is consistent with the results of the Hammett correlation concluding in a nucleophilic role for SWNTs in the coupling. Indeed, Paolucci et al.^[45] measured the valence-band level of *sc*-NTs, equivalent to their highest occupied molecular orbital (HOMO). These authors showed that the HOMO level of *sc*-NTs increased with diameter. The higher the HOMO, the more reactive is the nucleophile so that large-diameter *sc*-NTs are better nucleophiles. Of course, *m*-NTs with their HOMO at the Fermi level are even stronger nucleophiles, which explains the *m*- versus *sc*-NT selectivity.

Among *m*-NTs of different diameters, the difference in HOMO is not as easy to estimate. Measurements and calculations of *m*-NT Fermi levels in the literature concluded a low diameter and chirality dependence for SWNTs above 1 nm in diameter.^[48] Indeed, we observed substantially no difference in *m*-NT kinetics, with the notable exception of the *m*-NTs with the largest diameters which reacted faster. This would be expected if large-diameter *m*-NTs had a slightly lower electrochemical potential than smaller *m*-NTs. In this assumption, large-diameter *m*-NTs are consumed at the very beginning of the reaction as reducers in initiation step B. Their absorption peak drops first because of their oxidation, then because of their coupling to diazonium ions. Noticeably, no *m*-NT absorption recovery was observed, even when a strong reducer, hydroquinone, was added in excess at the end of the reaction (data not shown), which shows that the functionalization was complete independently of the oxidation state of the SWNTs.

Conclusion

Let us summarize the mechanism we propose for the reaction of diazonium ions with SWNTs in water. It is a free-radical chain reaction initiated mostly in solution by the diazoanhydride homolytic decomposition (step A), and to a smaller extent through the direct oxidation of *m*-NTs by diazonium compounds (step B). As soon as aryl radicals are formed, they diffuse in solution and bind covalently to SWNTs (step C). This step determines the *m*- versus *sc*-NT selectivity of the reaction, as well as the large versus small diameter selectivity. Aryl radicals react as electrophiles and the reaction rate as well as the selectivity increase with aryl group electrophilicity. Aryl-NT radical species are formed during step C. Diazonium ions are reduced by aryl-*m*-NT radicals, mainly to regenerate aryl radicals (step D). After the *m*-NTs are fully functionalized, aryl-*sc*-NT radicals reduce diazonium to aryl radicals, but at a lower rate. The reaction terminates when all SWNTs are functionalized and cannot couple to any further aryl radical, either because of the loss of their valence electrons or by steric hindrance. Indeed, the aryl moiety rotating around its bond to the SWNT sterically protects an area of about 4 Å in diameter on the SWNT surface from aryl radical approach. This corresponds to 12 to 18 carbon atoms, in good agreement with XPS data of fully Br-BDT-functionalized SWNTs, which in-

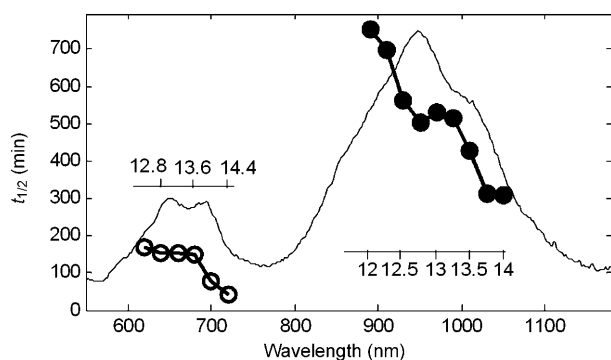


Figure 9. Evolution of half-life time $t_{1/2}$ with SWNT diameter in the reaction of SWNTs (17 mg L^{-1}) with 5 mM MeO-BDT in F127 2% aqueous solution. Average SWNT diameters indicated along the peaks (Å) were inferred from a Kataura plot by Maruyama.^[52] The initial absorption spectrum is superimposed for comparison.

[37] might be due to a difference in the surfactant used: an anionic surfactant (SDS) was used in refs. [26] and [37], whereas we used a neutral surfactant (F127) and in ref. [51] either a neutral poloxamer or a positively charged surfactant was used. Indeed, the surfactant charge is known to induce strong changes in SWNT properties, such as electrochemical potential.^[39]

In the case of *sc*-NTs, the kinetics appeared to depend strongly on diameter. Figure 9 shows a twice faster reaction

licated a coverage yield of 1/18 carbon. Alternatively, the reaction can stop when the diazonium has been fully consumed in the coupling with SWNTs or with itself (step E). This last competing reaction hinders the coupling to SWNTs, especially in the case of diazonium compounds with electron-withdrawing groups.

We have thus shown that the coupling of diazonium onto SWNTs is a radical reaction with stable nanotube radical intermediates. Noticeably, this is a rare form of stable carboradical in water. The chemistry of this new kind of organic radical is still to be explored. In addition, we have unveiled the mechanistic features determining the m- versus sc-NT selectivity of the reaction. We note that the reaction rate would change to a large extent depending on the ratio of m- and sc-NTs: diazonium compounds will couple very slowly on pure sc-NTs, while their coupling is fast on both types in the presence of m-NTs. Working on both the electrophilicity and the stability of the aryl radical, the aim of our further work is to increase this selectivity up to a high enough level for practical nanotube-type separation.

Experimental Section

Materials: The SWNTs used in this study were purchased from Nanolodge Company. Poloxamer F127, nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (NO₂-BDT), bromobenzenediazonium tetrafluoroborate (Br-BDT), methoxybenzenediazonium tetrafluoroborate (MeO-BDT), *N,N*-diethyl 4-diazoaniline tetrafluoroborate (Et₂N-BDT), aniline, *p*-toluidine, 4-isopropylaniline, methyl 4-aminobenzoate, and other chemicals (naphthol, acetonitrile, diethyl ether, nitrosyl tetrafluoroborate, TEMPO, 4-carboxy-TEMPO, nitric acid, sodium hydroxide, calcium dihydride) were purchased from Sigma-Aldrich. Sephacryl S400 was purchased from GE Healthcare. All diazonium syntheses were performed under an inert atmosphere of argon in glassware that had been flame dried. The acetonitrile was distilled from calcium hydride prior to use.

Preparation of SWNT dispersions: SWNTs were purified by a nitric acid treatment to remove metal catalysts and most of the carbon black, followed by size-exclusion chromatography to remove any remaining carbon particles. Typically, SWNTs (100 mg) were suspended in water (10 mL) by ultrasonication (80 W, 45 kHz ultrasound bath, maximum power, 30 min). The resulting suspension was diluted in a mixture of nitric acid (65%, 70 mL) and water (30 mL) and refluxed for 4 h under stirring. The suspension was then cooled on ice, diluted by the addition of cold water (110 mL), and filtered under vacuum on a hydrophilic polypropylene filtration membrane (0.45 µm pores). The black residue was suspended in a sodium hydroxide solution (100 mg NaOH in 200 mL H₂O) by ultrasonication for 2 min and filtered again (same conditions). The residue was rinsed with NaOH solution as long as the filtrate was gray. Then it was briefly rinsed with pure water and stored wet in a closed vial. A quarter of the black residue was suspended in F127 poloxamer solution (20 mL, 2 wt % in water), with three cycles of heating at 70 °C and ultrasonication (80 W bath, 10 min). This solution was purified by gel filtration on a Sephacryl S400 column (4 cm diameter, 2.5 cm height) and eluted with F127 2% solution at 50 °C. The dark fractions were pooled and used as pure SWNT stock. The concentration and purity were tested by absorption spectroscopy. The concentration was determined by using the absorption coefficient $\epsilon(940\text{ nm}) = 19.1\text{ L g}^{-1}\text{ cm}^{-1}$.

Synthesis of diazonium compounds:^[53] Nitrosyl tetrafluoroborate (1 eq) was added at -40 °C to a solution of the required *para*-substituted aniline (1 g or 1 mL, 1 eq) in anhydrous acetonitrile (25 mL). The mixture was stirred for 90 min at -40 °C. Then the diazonium salt was precipitated by adding diethyl ether (75 mL) and was filtered under vacuum through a

polypropylene filtration membrane (0.45 µm pores). The crude material was recrystallized in acetonitrile (10 mL) at RT and was precipitated again with diethyl ether. After filtration on a polypropylene membrane, the obtained residue was the diazonium salt. IR analysis was performed on a Magna-IR 860 spectrometer. *Methyl 4-diazoobenzoate tetrafluoroborate*: white solid (1.08 g, 65 %); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3126\text{ (m)}$, 2300 (s; $\nu(\text{N}^+=\text{N})$), 1726 (s; $\nu_s(\text{C}=\text{O ester})$), 1589 (vs), 1440 (vs), 1415 (vs), 1313 (vs), 869 cm^{-1} (vs). *Benzenediazonium tetrafluoroborate*: white solid, becomes pink. The product was unstable, even when kept under a nitrogen atmosphere. *4-Methylbenzenediazonium tetrafluoroborate*: white solid (1.26 g, 60 %); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2269\text{ (s)}$, $\nu(\text{N}^+=\text{N})$, 1581 (vs), 1457 (s), 1390 (s), 1311 (s), 817 cm^{-1} (vs). *4-Isopropylbenzenediazonium tetrafluoroborate*: white solid (1.02 g, 62 %); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3108\text{ (s)}$, 2971 (s), 2265 (s; $\nu(\text{N}^+=\text{N})$), 1579 (vs), 1457 (vs), 1322 (s), 848 cm^{-1} (vs).

Kinetics followed by absorption spectroscopy: The reaction of SWNTs with diazonium compounds was carried out in a 1 cm quartz cuvette and followed by visible/near-infrared absorption spectroscopy using a Perkin-Elmer Lambda 900 spectrometer equipped with a thermostat. All reactions were performed at 27 °C. In a typical experiment, the diazonium compound was dissolved in pure water. Then the diazonium solution (80 µL, 1–100 mM) was added to the SWNTs (720 µL) in F127 2% aqueous solution (usually 24 mg L^{-1} , that is, 2 mM of C atoms) in the cuvette. Spectra of the solution were recorded over 2 h (successive spectra shown in Figure 1). The peak height was determined from the spectra after subtraction of the full reaction baseline. A tangential baseline was calculated between adjacent minima on the corrected spectra, to correct for background changes during the course of the reaction. The peak height was measured as the difference between the corrected absorbance and this baseline at a constant wavelength (see Figure S1 in the Supporting Information). The relative peak height at a given time was defined as the ratio of the peak height at that time over the initial peak height.

Electron spin resonance: The spectra were recorded on a Bruker EMX spectrometer with a high-sensitivity cavity cooled with a nitrogen-flux cryostat at 200 K. Samples (150 µL) were analyzed in quartz tubes. For the kinetic follow-up, the tube was brought back to RT by a warm nitrogen flux and the reaction time corresponded to the accumulated time passed at RT.

Acknowledgements

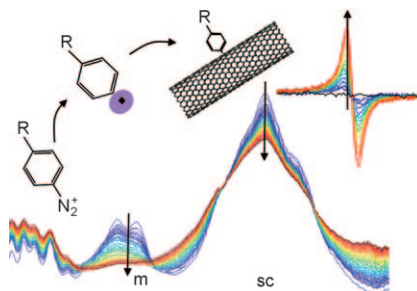
The authors thank Pascal Lavie for his precious support in the experimental setup, Arianna Filoramo for Raman analysis, Bruno Jousset for his help in organic synthesis, and Pascale Jégou for XPS analysis. G.S. thanks the French Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) for his PhD funding.

- [1] P. Avouris, Z. H. Chen, V. Perebeinos, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 605.
- [2] Z. H. Chen, J. Appenzeller, Y. M. Lin, J. Sippel-Oakley, A. G. Rinzier, J. Y. Tang, S. J. Wind, P. M. Solomon, P. Avouris, *Science* **2006**, *311*, 1735.
- [3] E. S. Snow, F. K. Perkins, E. J. Houser, S. C. Badescu, T. L. Reincke, *Science* **2005**, *307*, 1942.
- [4] Z. Liu, C. Davis, W. B. Cai, L. He, X. Y. Chen, H. J. Dai, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 1410.
- [5] V. Mevellec, S. Roussel, L. Tessier, J. Chancelon, M. Mayne-L'Hermite, G. Deniau, P. Viel, S. Palacin, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6323.
- [6] E. Katz, I. Willner *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1085.
- [7] C. Richard, F. Balavoine, P. Schultz, T. W. Ebbesen, C. Mioskowski, *Science* **2003**, *300*, 775.
- [8] R. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3838.
- [9] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105.
- [10] J. L. Bahr, J. M. Tour, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1952.

- [11] M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. W. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour, R. E. Smalley, *Science* **2003**, *301*, 1519.
- [12] S. E. Kooi, U. Schlecht, M. Burghard, K. Kern, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1353.
- [13] K. Kamaras, M. E. Itkis, H. Hu, B. Zhao, R. C. Haddon, *Science* **2003**, *301*, 1501.
- [14] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 760.
- [15] A. Pénicaud, P. Poulin, A. Derre, E. Anglaret, P. Petit, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8.
- [16] S. Campidelli, B. Ballesteros, A. Filoramo, D. Díaz Díaz, G. de la Torre, T. Torres, G. M. A. Rahman, C. Ehli, D. Kiessling, F. Werner, V. Sgobba, D. M. Guldi, C. Cioffi, M. Prato, J.-P. Bourgoïn, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11503.
- [17] M. A. Alonso-Lomillo, O. Rudiger, A. Maroto-Valiente, M. Velez, I. Rodriguez-Ramos, F. J. Munoz, V. M. Fernandez, A. L. De Lacey, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1603.
- [18] C. Klinke, J. B. Hannon, A. Afzali, P. Avouris, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 906.
- [19] J. Cabana, R. Martel, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2244.
- [20] C. S. Lee, S. E. Baker, M. S. Marcus, W. S. Yang, M. A. Eriksson, R. J. Hamers, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1713.
- [21] S. Campidelli, M. Meneghetti, M. Prato, *Small* **2007**, *3*, 1672.
- [22] W. J. Kim, M. L. Usrey, M. S. Strano, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1571.
- [23] C. A. Dyke, M. P. Stewart, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4497.
- [24] L. An, Q. A. Fu, C. G. Lu, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10520.
- [25] C. A. Dyke, M. P. Stewart, F. Maya, J. M. Tour, *Synlett* **2004**, 155.
- [26] M. L. Usrey, E. S. Lippmann, M. S. Strano, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16129.
- [27] C. G. Swain, J. E. Sheats, K. G. Harbison, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 783.
- [28] C. Galli, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 765.
- [29] I. Szele, H. Zollinger, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *112*, 1.
- [30] X. L. Li, X. M. Tu, S. Zaric, K. Welscher, W. S. Seo, W. Zhao, H. J. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15770.
- [31] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 60.
- [32] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536.
- [33] S. Palacin, C. Bureau, J. Charlier, G. Deniau, B. Mouanda, P. Viel, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1469.
- [34] J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 429.
- [35] R. Pazo-Llorente, C. Bravo-Diaz, E. Gonzalez-Romero, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3421.
- [36] U. Costas-Costas, E. Gonzalez-Romero, C. Bravo-Diaz, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 632.
- [37] C. Fantini, M. L. Usrey, M. S. Strano, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17941.
- [38] S. Kazaoui, N. Minami, N. Matsuda, H. Kataura, Y. Achiba, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 3433.
- [39] M. Zheng, B. A. Diner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15490.
- [40] L. Cognet, D. A. Tsybolski, J. D. R. Rocha, C. D. Doyle, J. M. Tour, R. B. Weisman, *Science* **2007**, *316*, 1465.
- [41] S. Berciaud, L. Cognet, B. Lounis, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 077402.
- [42] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, 2nd ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, **1999**.
- [43] M. Gomberg, W. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, *46*, 2339.
- [44] A. L. J. Beckwith, V. W. Bowry, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4983.
- [45] D. Paolucci, M. M. Franco, M. Iurlo, M. Marcaccio, M. Prato, F. Zerbetto, A. Pénicaud, F. Paolucci, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7393.
- [46] M. J. O'Connell, E. E. Eibergen, S. K. Doorn, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 412.
- [47] K. Murakoshi, K. Okazaki, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3069.
- [48] B. Shan, K. Cho, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 236602.
- [49] S. Suzuki, Y. Watanabe, Y. Homma, S. Fukuba, S. Heun, A. Locatelli, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 127.
- [50] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96.
- [51] C. D. Doyle, J. D. R. Rocha, R. B. Weisman, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6795.
- [52] <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>
- [53] D. Kosynkin, T. M. Bockman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4846.

Received: September 2, 2008
Published online: ■ ■ ■, 2009

On the tube: The coupling of diazonium ions onto single-walled carbon nanotubes is shown to proceed through a radical chain reaction by kinetic analysis of the absorption peak drop (see picture). Radical species are also revealed by ESR. Metallic (m) nanotubes play a special catalytic role in the functionalization of semiconducting (sc) nanotubes.



Coupling Reactions

*G. Schmidt, S. Gallon, S. Esnouf,
J.-P. Bourgoïn, P. Chenevier*.* ■■■-■■■

Mechanism of the Coupling of Diazonium to Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Consequences

